



Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane

Damien Rembelski

► To cite this version:

Damien Rembelski. Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012EMSE0679 . tel-00789963

HAL Id: tel-00789963

<https://theses.hal.science/tel-00789963>

Submitted on 19 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



NNT : 2012 EMSE 0679

THÈSE

présentée par

Damien REMBELSKI

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane

Soutenue à Saint-Etienne, le 18 décembre 2012

Membres du jury

Président :	Christian GUIZARD	Directeur de Recherche, CNRS/Saint-Gobain, Cavaillon
Rapporteurs :	Elisabeth DJURADO	Professeur, INP, Grenoble
	Alain THOREL	Directeur de Recherche, Mines ParisTech, Paris
Examineur :	Gwenaël CORBEL	Chargé de Recherche, Université du Maine, IMMM, Le Mans
Directeur de thèse :	Jean-Paul VIRICELLE	Maître de Recherche, Ecole des Mines de Saint- Etienne
Encadrants :	Lionel COMBEMALE	Maître de Conférences, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Dijon
	Mathilde RIEU	Chargé de Recherche, Ecole des Mines de Saint- Etienne
Invités:	Christophe PIJOLAT	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
	Loïc ANTOINE	Ingénieur, ADEME, Angers

Spécialités doctorales :
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL

Responsables :
K. Wolski Directeur de recherche
S. Drapier, professeur
F. Gruy, Maître de recherche
B. Guy, Directeur de recherche
D. Graillet, Directeur de recherche
O. Roustant, Maître-assistant
O. Boissier, Professeur
J.C. Pinoli, Professeur
A. Dolgui, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)				
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)		SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURLOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR		SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)				
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV Andrey	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé



NNT : 2012 EMSE 0679

THÈSE

présentée par

Damien REMBELSKI

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane

Soutenue à Saint-Etienne, le 18 décembre 2012

Membres du jury

Président :	Christian GUIZARD	Directeur de Recherche, CNRS/Saint-Gobain, Cavaillon
Rapporteurs :	Elisabeth DJURADO	Professeur, INP, Grenoble
	Alain THOREL	Directeur de Recherche, Mines ParisTech, Paris
Examineur :	Gwenaël CORBEL	Chargé de Recherche, Université du Maine, IMMM, Le Mans
Directeur de thèse :	Jean-Paul VIRICELLE	Maître de Recherche, Ecole des Mines de Saint- Etienne
Encadrants :	Lionel COMBEMALE	Maître de Conférences, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Dijon
	Mathilde RIEU	Chargé de Recherche, Ecole des Mines de Saint- Etienne
Invités:	Christophe PIJOLAT	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
	Loïc ANTOINE	Ingénieur, ADEME, Angers

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au département PRESSIC du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, je remercie Monsieur Christophe Pijolat de m'avoir accueilli pendant ces trois années.

Je remercie Monsieur Christian Guizard d'avoir présidé le jury lors de ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier Madame Elisabeth Djurado et Monsieur Alain Thorel pour avoir accepté le rôle de rapporteur. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour leurs remarques constructives concernant le manuscrit et pendant la discussion scientifique de la soutenance.

Je remercie également Monsieur Gwenaël Corbel pour avoir été examinateur de ce travail.

Je remercie Monsieur Loïc Antoine et Monsieur Christophe Pijolat d'avoir participé à ma soutenance de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Jean-Paul Viricelle, mon directeur de thèse, pour son aide et sa disponibilité. Je remercie également mes encadrants Lionel et Mathilde. Merci Mathilde de m'avoir aidé au quotidien et un grand merci pour les corrections du manuscrit.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Philippe Breuil, Albert Boyer et Maxime Minot pour l'installation des bancs de mesure, la programmation des appareils de mesures et la préparation des bouteilles. Sans tout cela, ce travail n'aurait pas été possible.

J'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans mon travail de mise en forme et de caractérisation des piles : Olivier Valfort, Marie-Claude Bartholin, Marc Rouvière, Eric Serris, Paul Jouffrey, Gilles Blanc, Bernard Seon.

Je remercie également les secrétaires Nathalie Celle et Stéphanie Javelle pour avoir répondu à toutes mes questions « administratives ».

Je tiens à remercier mes collègues de bureau Zaher Albarakeh et Pauline Briault pour tous les bons moments passés en leur compagnie et merci de m'avoir plus ou moins supporté pour mes excès « lyriques » (cela s'étend à tout le couloir C1). Je remercie tous les doctorants que j'ai pu côtoyer avec qui j'ai passé d'agréables moments durant ces trois ans : Geoffroy, Jing, Arthur, Malick, Franck, Ivan, Sylvain, Tiphaine, Carole, Lydie, Pedro, Jinane, Aurélie, Raquel, Sébastien, Marina, Mounir, Agathe, Estelle.

Merci également aux membres du groupe Northern Madness qui m'ont permis de m'évader musicalement.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille qui a souvent pensé à moi dans cette étape loin de chez moi, je remercie ma mamie, mon oncle et ma tante d'être venus pour ma soutenance. Je remercie mes parents et mon petit frère pour m'avoir toujours soutenu et aidé jusqu'au jour de ma soutenance. Merci beaucoup d'avoir cru en moi.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art des piles à combustible.....	5
1. Les piles SOFC conventionnelles.....	6
1.1. Principe de fonctionnement	6
1.1.1. Réactions électrochimiques mises en jeu	6
1.1.2. Aspect thermodynamique.....	7
1.1.3. Efficacité d'une pile à combustible	9
1.2. Matériaux utilisés.....	10
1.2.1. Matériaux d'électrolyte	10
1.2.2. Matériaux de cathode	14
1.2.3. Matériaux d'anode.....	15
1.3. Résultats et défis des piles conventionnelles	16
2. Les piles SOFC monochambres	17
2.1. Principe de fonctionnement	17
2.1.1. Réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu.....	17
2.1.2. Aspect thermodynamique.....	20
2.1.3. Efficacité d'une pile monochambre	23
2.2. Matériaux et fonctionnement d'une pile monochambre	24
2.2.1. Electrolyte d'une pile monochambre	25
2.2.2. Cathode d'une pile monochambre	27
2.2.3. Anode d'une pile monochambre	32
2.2.4. Conditions de fonctionnement	37
3. Résultats remarquables de piles monochambres	46
4. Conclusion de l'étude bibliographique	47

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales..... 51

1. Matériaux utilisés pour la réalisation de pile.....	51
1.1. Matériau d'électrolyte.....	51
1.2. Matériaux de cathode.....	53
1.2.1. Poudre de LSM.....	53
1.2.2. Poudre de SSC	55
1.2.3. Poudre de LSCF	56
1.2.4. Poudre de BSCF	58
1.3. Matériau d'anode	61
2. Méthodes de mise en forme	62
2.1. Broyage planétaire	62
2.2. Sérigraphie.....	63
2.2.1. Principe de fonctionnement	63
2.2.2. Composition et recuit des encres.....	64
2.3. Pressage uniaxial	66
3. Méthodes de caractérisation et techniques de mesures.....	67
3.1. Diffraction des rayons X	67
3.2. Microscopie électronique à balayage.....	67
3.3. Mesure de surface spécifique	67
3.4. Mesure granulométrique	68
3.5. Analyse thermogravimétrique.....	68
3.6. Mesure de l'activité catalytique	68
3.6.1. Dispositif expérimental.....	68
3.6.2. Calcul de l'activité catalytique	70
3.6.3. Calcul de la fraction volumique d'eau du milieu réactionnel	70
3.6.4. Calcul de la quantité de carbone déposée	74
3.7. Mesure de conductivité électrique.....	74
3.8. Spectroscopie d'impédance complexe	76
3.8.1. Théorie de la spectroscopie d'impédance complexe	76
3.8.2. Appareils de mesure d'impédance	77
3.8.3. Bancs de mesure d'impédance.....	77
3.9. Mesure électrique de pile	78
3.9.1. Appareils de mesure électrique	78
3.9.2. Bancs de mesure de pile.....	78

Chapitre 3 : Etude de pile en configuration électrolyte support.....81

1. Etude de l'électrolyte	81
1.1. Mesure de densification	81
1.2. Mesure de conductivité ionique	83
1.2.1. Mesure de 150°C à 300°C	83
1.2.2. Mesure de 605°C à 705°C	86
2. Etude de la cathode	89
2.1. Etude de l'activité catalytique des poudres	89
2.2. Stabilité des poudres	93
2.3. Conductivité électrique des dépôts	94
2.4. Résistance de polarisation des dépôts.....	96
2.4.1. Cathode LSM/ CGO	97
2.4.2. Cathode LSCF/ CGO	99
2.4.3. Cathode BSCF/ CGO	100
2.4.4. Cathode SSC/ CGO	103
2.4.5. Comparaison des cathodes	104
2.5. Conclusion sur les cathodes	106
3. Etude de l'anode.....	107
3.1. Etude catalytique sous $R_{\text{mix}} = 2$	108
3.1.1. Introduction de $R_{\text{mix}} = 2$ pendant le palier à 700°C	108
3.1.2. Descente en température.....	110
3.1.3. Analyses des réactions chimiques	112
3.2. Etude catalytique sous $R_{\text{mix}} = 1,5$	119
3.3. Etude catalytique sous $R_{\text{mix}} = 1$	123
3.4. Conclusion de l'étude catalytique de l'anode	125
4. Etude de pile.....	126
4.1. Mesure 2 fils.....	127
4.1.1. Réduction <i>in situ</i> de l'anode.....	127
4.1.2. Etude de l'influence du débit total.....	129
4.1.3. Etude de l'influence du R_{mix} et de la température	129
4.1.4. Influence de la cathode.....	133
4.1.5. Etude de la température limite de catalyse de l'anode.....	136
4.2. Mesure 4 fils	138
5. Stabilité longue durée de LSCF/ CGO	140
6. Conclusion de l'étude de pile électrolyte support	141

Chapitre 4 : Etude de pile en configuration anode support	143
1. Etudes préliminaires.....	143
1.1. Porosité de l'anode.....	144
1.2. Réduction <i>in situ</i> de l'anode	144
1.2.1. Réduction sous méthane dilué	145
1.2.2. Réduction sous méthane dilué puis sous $R_{\text{mix}} = 2$	147
1.3. Première pile anode support : type 1	149
2. Modification de l'anode et de l'électrolyte.....	154
2.1. Modification de l'anode	154
2.1.1. Co-broyage des poudres d'anode (NiO et CGO) pendant 4 heures.....	154
2.1.2. Co-broyage des poudres d'anode (NiO et CGO) pendant 5 minutes	157
2.2. Etude de densification de l'électrolyte	158
2.2.1. Influence du taux de solvant	158
2.2.2. Influence de la température de recuit	161
2.2.3. Influence de l'épaisseur	161
3. Etude de piles	164
3.1. Etude de pile type 2	164
3.1.1. Microstructure de l'électrolyte	164
3.1.2. Performances électriques.....	165
3.1.3. Resistances de polarisation	167
3.1.4. Résumé des résultats de pile type 2.....	170
3.2. Etude de pile de type 3	171
3.2.1. Microstructure de l'électrolyte	171
3.2.2. Elévation de la température de la pile.....	172
3.2.3. Performances électriques.....	173
3.2.4. Résistances de polarisation	174
3.2.5. Résumé des résultats de la pile type 3	175
3.3. Etude de pile de type 4	176
3.3.1. Microstructure de l'électrolyte	176
3.3.2. Performances électriques.....	177
3.3.3. Resistances de polarisation	178
3.3.4. Résumé des résultats de la pile de type 4	178
3.4. Comparaison des piles anode support	179
3.5. Analyse de gaz pour une pile de type 4	180
4. Conclusion de l'étude anode support.....	184
Conclusion générale et perspectives	187
Références bibliographiques.....	191
Annexes.....	201

Introduction générale

La problématique énergétique actuelle est un enjeu considérable pour l'humanité. La demande en énergie est croissante alors que les principales sources d'énergie non renouvelable que sont le pétrole (~ 33% de la production mondiale en 2008¹), le charbon (~ 27% de la production mondiale en 2008¹) et le gaz naturel (~ 21% de la production mondiale en 2008¹) sont par définition des ressources en quantité limitée. Bien qu'il ne puisse y avoir de croissance infinie dans un monde fini, c'est aujourd'hui le mode de fonctionnement de notre système économique. A cette problématique énergétique s'ajoute celle de l'environnement qui inclue le réchauffement climatique. Dans ce contexte, le développement d'énergies renouvelables et de systèmes à haut rendement énergétique est primordial. La pile à combustible, dont le rendement énergétique peut dépasser 80%, constitue un réel intérêt technologique. Ce système utilise comme principal combustible l'hydrogène qui provient majoritairement du reformage d'hydrocarbures mais qui peut aussi être produit à partir de biogaz.

Différents types de pile à combustible existent. Les plus développées, dont la commercialisation a déjà commencé, sont les piles avec un électrolyte en polymère conducteur protonique appelées PEM pour « Polymer Electrolyte Membrane » et les piles avec un électrolyte céramique conducteur d'ion oxygène appelées SOFC pour « Solid Oxide Fuel Cell ». Pour tenter de résoudre les problèmes liés au fonctionnement des piles SOFC, de nombreuses études ont été orientées vers la recherche de nouveaux matériaux, notamment en France via les GDR CNRS (ITSOFC 700 (GDR 2389), PACTE (GDR 2985) puis PACS (GDR 3339)). D'autres approches ont consisté à mettre en œuvre des architectures innovantes telles que des piles associant un conducteur anionique et un conducteur protonique (projet européen FP7 IDEAL Cell) ou des piles dites « monochambres » alimentées par un mélange air-hydrocarbure. Le présent travail de thèse est dédié à ce type de piles qui ne nécessite plus de séparation étanche entre un compartiment anodique et cathodique, mais impose par contre un cahier des charges spécifique pour les propriétés catalytiques des électrodes.

1 : International Energy Agency (IEA), World Energy Outlook 2010

Cette thèse s'est déroulée au département PRESSIC du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, département spécialisé « historiquement » dans le domaine des capteurs de gaz. Le fonctionnement de certains capteurs de type potentiométrique est basé sur la différence d'activité catalytique entre 2 électrodes. Ce principe étant similaire à celui des piles monochambres, le département s'est orienté naturellement vers ce domaine à travers trois thèses successives. La première a été réalisée par David Rotureau en 2005 et a notamment permis de montrer la faisabilité d'une pile monochambre malgré les faibles densités de puissance obtenues ($\sim 1\text{mW.cm}^{-2}$) [1]. La thèse de Sorina Udriou en 2009 a été orientée principalement vers la caractérisation des matériaux de cathode (LSM, BSCF et SSC) [2]. Des résultats sur piles monochambres en géométrie coplanaire sous mélange air/propane ont montré une amélioration des performances jusqu'à $\sim 10\text{mW.cm}^{-2}$. Geoffroy Gadacz qui a soutenu sa thèse en 2010 s'est intéressé à l'anode d'une pile monochambre fonctionnant sous mélange air/propane [3]. Il a montré une amélioration de la densité de puissance jusqu'à 35mW.cm^{-2} pour une pile en géométrie électrolyte support avec les électrodes en face opposée.

Le travail présenté ici s'est déroulé en partie dans le cadre du projet MonoPac500 (Financé par l'ADEME pour la période 2009-2012) qui a pour objectif de réaliser une pile à combustible SOFC en combinant la technologie des piles conventionnelles et la technologie des piles monochambres en utilisant le méthane comme combustible. Le méthane, hydrocarbure possédant le plus fort rapport H/C, est en effet le principal hydrocarbure étudié pour les piles monochambres et c'est sous mélange méthane/oxygène que sont obtenues les meilleures performances de pile monochambre [4]. Le méthane est également connu pour sa faible capacité à former un dépôt de carbone comparé aux hydrocarbures plus lourds. L'utilisation de ce gaz permet également de simplifier les réactions possibles. D'un point de vue industriel, le méthane est le principal constituant du gaz naturel et son réseau de distribution est très étendu par rapport à d'autres combustibles. C'est donc pour ces raisons que le méthane a été choisi comme combustible pour cette thèse.

L'étude menée ici a pour principal objectif d'améliorer les performances électriques d'une pile à combustible monochambre sous mélange méthane/oxygène. Afin d'atteindre cet objectif, une attention particulière sera portée sur le matériau de cathode en tenant compte de l'ensemble de ses propriétés (activité catalytique, conductivité électrique, résistance de polarisation et stabilité). Il conviendra également

d'optimiser les conditions de fonctionnement d'une pile de type anode support et d'approfondir la compréhension des réactions chimiques pouvant se produire aux différentes électrodes.

Le travail présenté ici est découpé en 4 parties. Un premier chapitre établira l'état de l'art actuel sur le système de pile à combustible SOFC avec une attention particulière portée au système monochambre. Ce chapitre présentera également les recherches effectuées au niveau des matériaux utilisés, de leur mise en forme et des conditions de fonctionnement d'une pile monochambre. Le deuxième chapitre présentera l'ensemble des matériaux, des techniques de mise en forme, des méthodes de caractérisation et des méthodes de mesure utilisés pendant cette thèse. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des éléments de la pile : l'électrolyte, l'anode et la cathode. L'électrolyte sera caractérisé en terme de conductivité ionique. L'anode sera caractérisée au niveau de son activité catalytique. Quatre matériaux de cathode seront analysés et comparés au regard de leur activité catalytique, de leur stabilité, de leur conductivité électrique et de leur résistance de polarisation. Enfin, des piles de type électrolyte support seront étudiées avec chaque matériau de cathode afin d'évaluer leurs performances électriques. Le chapitre 4 traitera de l'élaboration, de la caractérisation et du développement d'une pile monochambre de type anode support. En particulier, les problèmes liés à la mise au point du protocole de la réduction de l'anode, de l'homogénéisation de l'anode et de la densification de l'électrolyte seront présentés. Enfin, les performances électriques de cette nouvelle géométrie de pile seront évaluées.

Chapitre 1 : Etat de l'art des piles à combustible

Une pile est définie comme un système qui permet de convertir l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique. Le terme « pile à combustible » précise que la réaction s'effectue de manière continue tant que le combustible, pouvant être de nature variée, est fourni. La réaction la plus fréquemment utilisée est celle entre l'hydrogène et l'oxygène, écologiquement intéressante puisqu'elle ne produit que de l'eau. Cette réaction est exactement l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau où l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène et qui fut réalisée pour la première fois au début du XIX^{ème} siècle. Le principe d'une pile à combustible a été mis en évidence par Christian Friedrich Schönbein en 1838 et le premier prototype fut réalisé par William Robert Grove en 1839. Cette technologie est restée en suspens pendant près d'un siècle et ce n'est que dans les années 60-70 où le développement des piles à combustible s'est accéléré pour la production d'énergie pour des missions spatiales. L'intérêt principal des piles à combustible est leur rendement énergétique intéressant. Plusieurs types de piles à combustible existent à ce jour et sont différenciés principalement par leur électrolyte. Les principaux types de pile à combustible les plus développés présentant les performances les plus prometteuses sont la pile à membrane polymère, appelée PEM pour « Polymer Electrolyte Membrane », et les piles à oxyde céramique, appelées SOFC pour « Solid Oxide Fuel Cell ». Une PEM est conductrice d'ion H^+ et fonctionne à basse température (100°C-200°C), une SOFC est conductrice d'ion O^{2-} et fonctionne à haute température (700°C-900°C). C'est dans cette dernière catégorie de pile que se situe la pile monochambre dont il est question dans ce travail de thèse.

1. Les piles SOFC conventionnelles

1.1. Principe de fonctionnement

1.1.1. Réactions électrochimiques mises en jeu

Le rôle d'une pile SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Plusieurs ouvrages évoquent le principe général de fonctionnement d'une pile à combustible [5][6][7]. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 1-1.

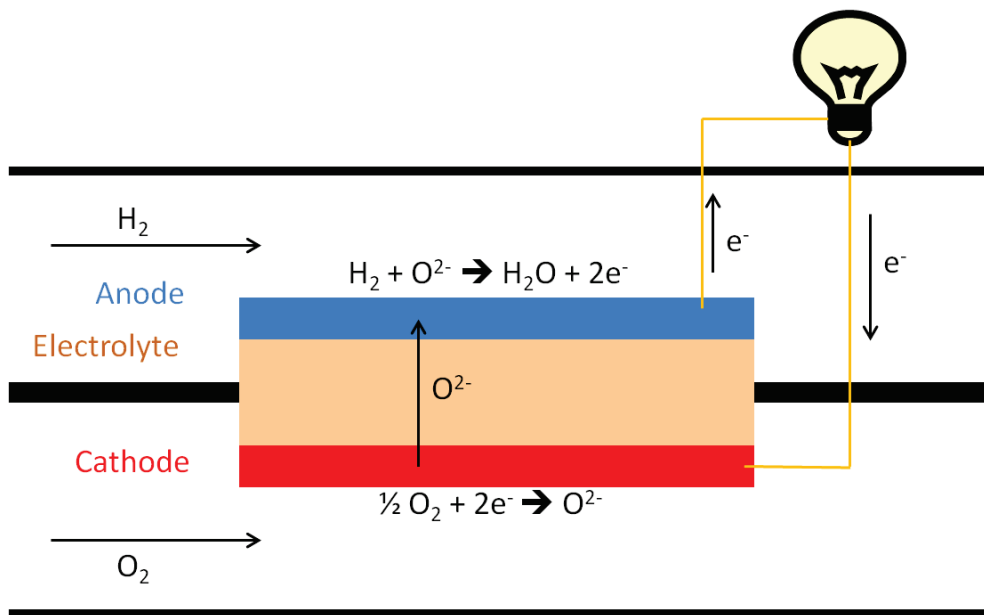


Figure1-1 : Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans 2 compartiments. L'oxygène gazeux circule dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions O^{2-} par la cathode :



Cette équation peut aussi s'écrire avec la notation de Kröger et Vink qui tient compte des défauts du solide :



Les ions oxygène diffusent ensuite de la cathode à l'anode à travers l'électrolyte *via* ses lacunes d'oxygène :



Enfin, les ions oxygène réagissent avec l'hydrogène gazeux à l'anode :



Qui s'écrit en notation Kröger et Vink :



La réaction bilan est donc :



Ces réactions permettent la circulation d'électrons amenant ainsi un courant électrique dans un circuit externe à la pile comme le montre la Figure 1-1.

1.1.2. Aspect thermodynamique

La réaction 1-4 est thermodynamiquement favorable c'est-à-dire qu'elle se fait naturellement dans le sens direct. Ceci se traduit par une enthalpie libre standard de réaction (ΔG°) négative et ce dans un large domaine de température comme le montre la Figure 1-2, obtenue à partir du logiciel Coach (Thermodata).

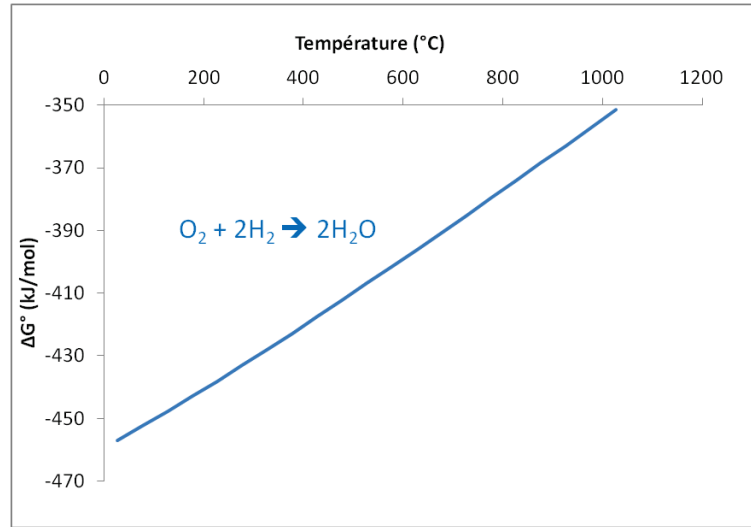


Figure 1-2 : Enthalpie libre standard de la réaction 1-4 en fonction de la température

L'enthalpie libre de réaction (ΔG) tient compte des activités des produits et des réactifs. Dans le cas d'une pile SOFC à haute température qui utilise la réaction 1-4, l'activité correspond aux pressions partielles des gaz mis en jeu :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})_{(a)}^2 \times P^\circ}{P(\text{O}_2)_{(c)} \times P(\text{H}_2)_{(a)}^2}\right) \quad \text{Equation 1-1}$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température en Kelvin, $P(\text{X})_{(a)}$ et $P(\text{Y})_{(c)}$ les pressions partielles en bar des gaz X dans le compartiment anodique et du gaz Y dans le compartiment cathodique respectivement et enfin P° la pression standard fixée à 1 bar. En écrivant l'équilibre thermodynamique entre l'oxygène, l'hydrogène et l'eau dans le compartiment anodique, l'équation 1-1 peut s'écrire :

$$\Delta G = RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{O}_2)_{(a)}}{P(\text{O}_2)_{(c)}}\right) \quad \text{Equation 1-1bis}$$

La relation entre l'enthalpie libre et le potentiel de la pile (E) suit l'équation 1-2 :

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad \text{Equation 1-2}$$

Avec n le nombre d'électrons participant à la réaction ($n=4$ pour la réaction 1-4) et F la constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$). Le potentiel de la pile, correspondant à la tension de la pile en circuit ouvert, appelé Open Circuit Voltage (OCV) en anglais, s'écrit avec l'équation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{P(O_2)_{(c)} \times P(H_2)_{(a)}^2}{P(H_2O)_{(a)}^2 \times P^{\circ}}\right) \quad \text{Equation 1-3}$$

Où E° est calculé à partir de ΔG° suivant l'équation 1-2. Le potentiel E qui correspond à l'OCV théorique de la pile dépend donc de la température et des pressions utilisées. Pour une pile fonctionnant à 800°C avec un flux d'air à la cathode et un flux d'hydrogène humidifié à 3% à l'anode, $E^{\circ} = 0,98V$ et $E \sim 1,1V$. Cette valeur diminue lorsque l'étanchéité entre le compartiment anodique et cathodique n'est pas parfaite et lorsque l'électrolyte n'est pas un parfait isolant électronique. L'équation 1-3 peut également s'écrire à partir de l'équation 1-1bis sous la forme :

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{P(O_2)_{(c)}}{P(O_2)_{(a)}}\right) \quad \text{Equation 1-3bis}$$

1.1.3. Efficacité d'une pile à combustible

L'efficacité d'une pile à combustible (η) est définie par le produit de trois efficacités : l'efficacité thermodynamique (η_{th}), l'efficacité potentielle (η_v) et l'efficacité faradique (η_f).

$$\eta = \eta_{(th)} \times \eta_{(v)} \times \eta_{(f)} \quad \text{Equation 1-4}$$

L'efficacité thermodynamique correspond à l'efficacité théorique maximale donnée par la thermodynamique de la réaction en question. Elle s'exprime par l'équation 1-5 :

$$\eta_{(th)} = \frac{\Delta G^{\circ}(T)}{\Delta H^{\circ}(T)} \quad \text{Equation 1-5}$$

Pour une pile conventionnelle fonctionnant à 800°C selon la réaction 1-4,

$$\eta_{(th)} = \frac{-377(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{-497(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})} = 0,76 \quad .$$

L'efficacité potentielle traduit la chute de tension de la pile lorsque celle-ci débite du courant. Cette chute de tension provient de plusieurs phénomènes qui sont la surtension d'activation de la pile (négligeable pour les piles à haute température), la résistance interne de la pile et le manque d'espèces réactives à courant élevé. Elle correspond à la tension de la pile U sous courant par rapport à la tension de la pile U° sous courant nul (OCV) :

$$\eta_{(v)} = \frac{U}{U^o} \quad \text{Equation 1-6}$$

Enfin, l'efficacité faradique est le rapport entre le courant débité par la pile (I) et le courant maximal (I_{\max}) si la totalité du combustible était consommée :

$$\eta_{(f)} = \frac{I}{I_{\max}} \quad \text{Equation 1-7}$$

L'efficacité faradique est aussi appelée « taux d'utilisation du combustible » car le courant est directement lié au débit molaire du combustible consommé ($\frac{dn(H_2)}{dt}$) par la relation :

$$I = nF \frac{dn(H_2)}{dt} \quad \text{Equation 1-8}$$

Avec n le nombre d'électrons produits par la réaction d'oxydation du combustible ($n=2$ pour la réaction 1-3), F la constante de Faraday et $\frac{dn(H_2)}{dt}$ le débit molaire du combustible (mol.s^{-1}). La valeur de I_{\max} est obtenue en prenant le débit initial de combustible et $\eta_{(f)}$ peut également s'écrire :

$$\eta_{(f)} = \frac{I}{nF \frac{dn(H_2)_{\text{initial}}}{dt}} \quad \text{Equation 1-9}$$

Ainsi, pour déterminer l'efficacité globale d'une pile à combustible, il suffit de connaître la température, l'OCV, la tension de fonctionnement, le courant correspondant et le débit de combustible initial. Des systèmes d'empilement de piles, appelés « stack », ont obtenu des efficacités de 43% et 50% pour une efficacité théorique comprise entre 45% et 65% [8].

1.2. Matériaux utilisés

1.2.1. Matériaux d'électrolyte

L'électrolyte d'une SOFC à haute température doit avoir une bonne conductivité ionique de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, il doit être isolant électronique, étanche aux gaz et stable dans un milieu oxydant du côté cathodique et réducteur du côté anodique.

L'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ (noté YSZ) fut le premier matériau solide présentant les propriétés précédemment citées. Ce matériau est le plus utilisé dans les piles à combustible à ce jour. D'autres matériaux possédant une bonne conductivité ionique ont par la suite été développés comme les oxydes à base de cérium (CeO_2) et à base d'oxyde mixte de lanthane et gallium (LaGaO_3). Les évolutions de la conductivité ionique (σ) de quelques matériaux d'électrolyte dont YSZ, des électrolytes à base de cérium ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ et $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2,5}$) et l'électrolyte $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3,5}$, en fonction de la température sont présentés Figure 1-3 selon 2 sources différentes [8][9].

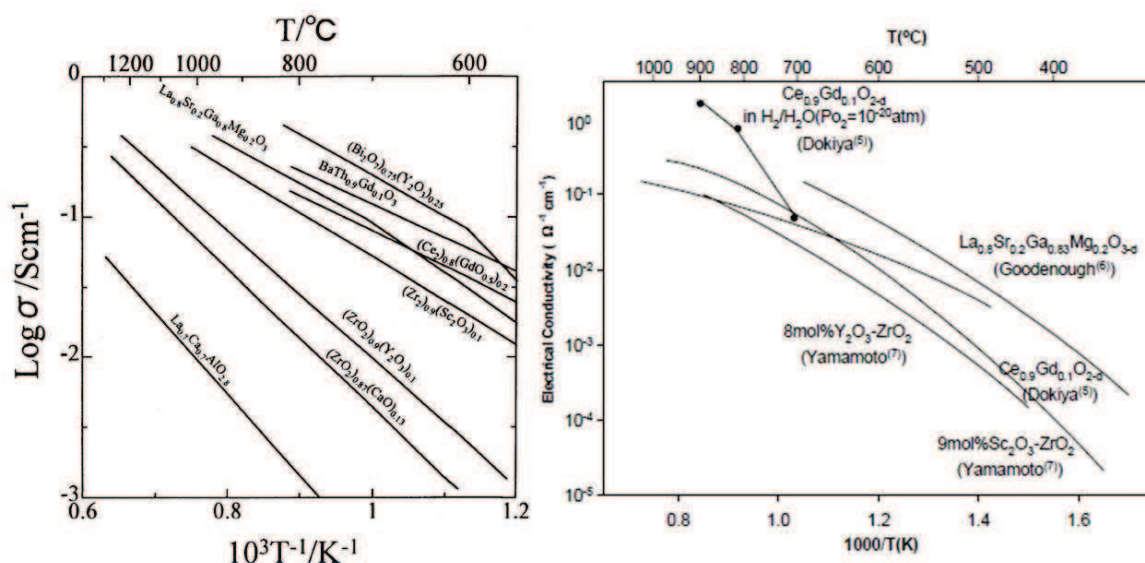


Figure 1-3 : Conductivité ionique des différents électrolytes en fonction de la température [4] (gauche) [9] (droite)

L'un des principaux objectifs des recherches sur les piles SOFC est d'abaisser leur température de fonctionnement afin d'améliorer la durée de vie du système. L'utilisation du matériau YSZ comme électrolyte nécessite de travailler entre 700°C et 1000°C pour obtenir une bonne conductivité ionique ce qui peut parfois endommager les autres éléments de la pile. Les matériaux d'électrolyte les plus prometteurs pour les

piles fonctionnant à des températures intermédiaires (600°C-700°C) appelées IT-SOFC sont les oxydes à base de cérine substituée par un lanthanide généralement. Parmi les éléments de substitution possibles, le gadolinium et le samarium apportent la meilleure conductivité ionique [10]. Cependant, la différence entre ces 2 substituants n'est pas toujours significative [11][12]; certains auteurs ont montré que la cérine gadolinée (CGO) a une conductivité plus élevée que la cérine samariée (CSO) [10][13], Steele a montré l'inverse [14], et d'autres montrent qu'une co-substitution améliore la conductivité ionique [15]. Le taux de substituant a également une influence sur la conductivité ionique. Concernant CSO, la meilleure composition est $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}$ [16] et pour CGO, la meilleure composition est $\text{Ce}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{2,8}$ d'après Dikmen *et al.* [17] et $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ d'après Steele [14]. Cette dernière composition donne la meilleure valeur de conductivité ionique qui est égale à 0,025 S.cm^{-1} à 600°C [14].

L'inconvénient de la cérine substituée est une possible réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} à haute température et à faible pression d'oxygène [18]. Lorsque la cérine est sous forme oxydée, la conductivité globale du matériau est constante, lorsque la cérine commence à se réduire à cause d'une faible pression partielle d'oxygène, une conductivité électronique s'ajoute à la conductivité ionique ce qui engendre une augmentation de la conductivité globale. Les figures 1-4 [19] et 1-5 [20] indiquent que la réduction de la cérine nécessite une pression partielle d'oxygène de plus en plus faible lorsque la température diminue.

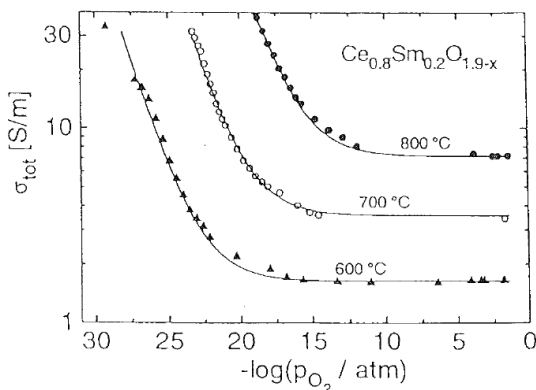


Figure 1-4 : Conductivité totale de $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9-x}$ en fonction de $P(\text{O}_2)$ [19]

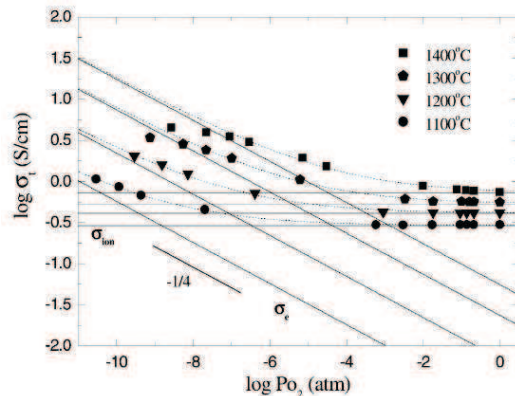


Figure 1-5 : Conductivité totale de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,8}$ en fonction de $P(\text{O}_2)$ [20]

Steele a également montré que la conductivité électronique de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ était moins importante que celle de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,8}$ [14]. Cette conductivité électronique contribue à une diminution de l'OCV et une des solutions envisagées est la préparation d'un électrolyte bicouche CGO/YSZ [21].

De nouveaux matériaux d'électrolyte comme l'oxyde d'erbium bismuth $\text{Er}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{O}_3$ (ESB) et l'oxyde de dysprosium tungstène bismuth $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$ (DWSB) ont montré une très bonne conductivité ionique aux alentours de $0,2\text{S.cm}^{-1}$ à 600°C (Figure 1-6) [22] mais ces matériaux se dégradent en milieu réducteur. Wachsman *et al.* ont utilisé ces oxydes avec une couche de CGO côté anode pour des températures suffisamment basses afin d'éviter la réduction de CGO. La très bonne conductivité de ces électrolytes bicouches permettrait d'abaisser fortement la température de fonctionnement de la pile.

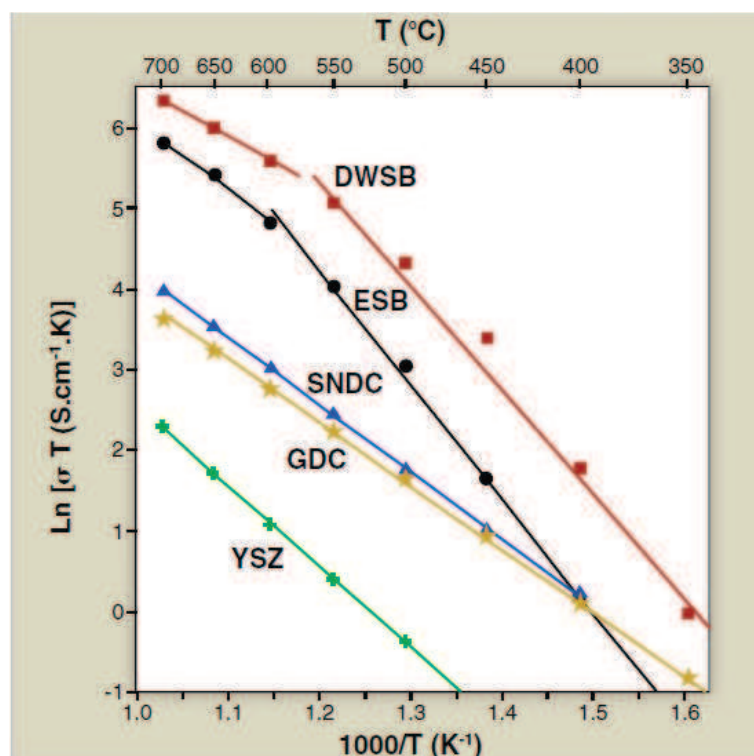


Figure 1-6 : Conductivités ioniques du $\text{Er}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{O}_3$ (ESB), du $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$ (DWSB) et du $\text{Sm}_{0,075}\text{Nd}_{0,075}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_2$ (SNDC) comparées à celles de YSZ et CGO (GDC) [22]

Les matériaux appelés LAMOX, dérivés du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, présentent également des propriétés intéressantes pour la conduction des ions oxygène ce qui permet d'envisager ces matériaux comme électrolyte [97].

1.2.2. Matériaux de cathode

La cathode d'une pile SOFC doit catalyser la réduction de l'oxygène, elle doit être conductrice ionique pour amener les ions O^{2-} jusqu'à l'électrolyte et conductrice électronique pour le collectage du courant. Elle doit être stable en milieu oxydant à haute température et avoir une porosité suffisante pour la diffusion des gaz. La cathode doit également être thermo-mécaniquement et chimiquement compatible avec le matériau d'électrolyte à haute température.

L'un des premiers matériaux étudié comme cathode dans les piles SOFC est l'oxyde mixte de lanthane et manganèse $LaMnO_3$ ayant une conductivité électrique (σ) d'environ $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C [23] d'après Minh et Takahashi, et d'environ 60 S.cm^{-1} à 700°C d'après Mizusaki *et al.* [24]. Une substitution du lanthane par du strontium, donnant un oxyde de formule $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\delta}$ (LSM), permet d'améliorer la conductivité électrique jusqu'à 300 S.cm^{-1} à 700°C selon le taux de strontium [23][24]. Mais cet oxyde peut réagir avec YSZ pour donner des phases comme $SrZrO_3$ ou $La_2Zr_2O_7$ qui sont isolantes donc néfastes pour la pile. Une couche protectrice de cérine substituée est généralement utilisée entre LSM et YSZ. Le matériau LSM n'est pas un bon conducteur ionique et il est souvent nécessaire d'ajouter du matériau d'électrolyte à la cathode pour améliorer les performances [95].

De nombreux matériaux de cathode sont développés de nos jours et seuls ceux utilisés pour ces travaux de thèse, choisis parmi les plus courants, seront développés ici. La tendance actuelle est d'utiliser un matériau à la fois conducteur ionique et électronique, appelé conducteur mixte, comme par exemple des oxydes de type $Sm_xSr_{1-x}CoO_{3\delta}$ (SSC) [25] ($\sigma_{600^\circ\text{C}} \sim 1000 \text{ S.cm}^{-1}$ pour $x=0,5$ [26]), $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\delta}$ (BSCF) [27] ($\sigma_{600^\circ\text{C}} \sim 30 \text{ S.cm}^{-1}$ [28] pour $x=0,5$ et $y=0,8$) ou $La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\delta}$ (LSCF) [29] ($\sigma_{600^\circ\text{C}}$ allant de $0,8$ à 2000 S.cm^{-1} à 600°C selon les compositions [30]). Ces matériaux contiennent du strontium et/ou du lanthane ce qui amène les mêmes problèmes que pour LSM.

La compatibilité thermo-mécanique entre la cathode et l'électrolyte est également à prendre en compte pour l'optimisation de la durée de vie de la pile. Le tableau 1-1 donne les valeurs de coefficient d'expansion thermique (CET) des matériaux de cathode précédents ainsi que celles de YSZ et CGO (Tableau 1-1) :

Tableau 1-1 : Coefficients d'Expansion Thermique de divers matériaux de cathode et d'électrolyte dans la gamme de température 0°C-1000°C

Matériau	LSM	SSC	BSCF	LSCF	YSZ	CGO
CET (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	~ 11-13 [30]	~ 19-24 [31]	~ 19-21 [27]	~ 12-27 [30]	~ 10-11 [20]	~ 12-13 [32]

Le CET de LSM étant proche de celui de YSZ et de CGO, ce matériau a préférentiellement été choisi en tant que cathode pour les SOFC. Pour les autres matériaux, le CET étant parfois 2 fois supérieur à celui de CGO ou YSZ, ils sont généralement mélangés avec le matériau d'électrolyte pour atténuer les contraintes mécaniques entre la cathode et l'électrolyte.

1.2.3. Matériaux d'anode

Le matériau d'anode doit quant à lui catalyser l'oxydation de l'hydrogène et, comme la cathode, doit être à la fois conducteur ionique et électronique. Les matériaux comme le platine ou le palladium ont de très bonnes propriétés catalytiques mais sont difficilement envisageables à une échelle industrielle compte tenu de leurs prix élevés. Le nickel est le matériau le plus utilisé dans les anodes de pile à combustible grâce à ses bonnes propriétés catalytiques et sa bonne conductivité électronique. La conductivité ionique de l'anode est apportée par le matériau d'électrolyte, l'anode est ainsi un composite céramique/métal, appelé cermet.

L'anode est le siège de la réaction 1-3 où se rencontrent l'hydrogène gazeux et les ions oxygène pour former de la vapeur d'eau et des électrons. Il est donc nécessaire que l'anode possède le plus d'endroits propices à cette réaction, où se connectent le matériau d'électrolyte, amenant les ions oxygène, le nickel, évacuant les électrons, et la phase gazeuse qui amène l'hydrogène et évacue la vapeur d'eau. Ces endroits sont appelés « points triples » et sont obtenus grâce à une anode poreuse (Figure 1-7).

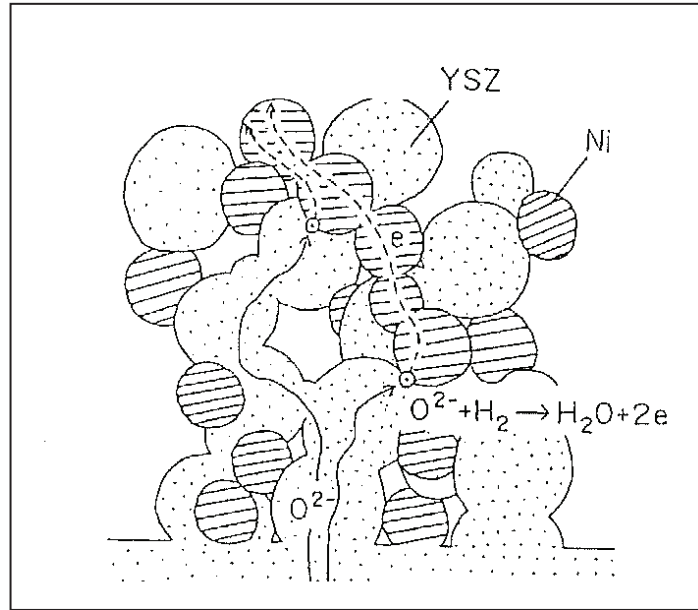


Figure 1-7 : Schéma de la réaction 1-3 aux points triples de l'anode [33]

Pour les raisons précédemment évoquées, la microstructure de l'anode, avec notamment la fraction volumique du matériau d'électrolyte par rapport au nickel et sa porosité, est l'un des points clé pour obtenir de bonnes performances. En effet, une bonne conductivité électrique, due à une bonne percolation du nickel, n'apparaît qu'à partir de 30% en volume de nickel dans l'anode [34] et une porosité de 35% à 40% en volume permet d'obtenir de meilleures densités de puissance [35].

1.3. Résultats et défis des piles conventionnelles

De nos jours, les piles conventionnelles atteignent une densité de puissance d'environ 2W.cm^{-2} [36][37] avec une efficacité allant de 45% à 65% et peuvent parfois aller jusqu'à $2,6\text{W.cm}^{-2}$ [38]. L'efficacité peut être améliorée au-delà de 85% si la pile est combinée avec une application de production de chaleur [22] appelée cogénération.

Le point essentiel d'une pile conventionnelle est l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique. Pour cela, non seulement l'électrolyte qui sépare les deux compartiments doit être dense mais le matériau de scellement situé entre l'électrolyte et l'inter-connecteur de la pile doit être parfaitement étanche

également. De plus, la pâte de scellement doit être compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec l'électrolyte et ne doit pas se dégrader dans une atmosphère oxydante ou réductrice à haute température. Les matériaux utilisés pour ce scellement sont généralement des verres ou des vitrocéramiques mais ils présentent quelques défauts notamment une interaction avec les inter-connecteurs et leurs coefficients d'expansion thermique sont généralement assez éloignés des autres matériaux de la pile [9].

Le combustible le plus adapté pour une pile conventionnelle est l'hydrogène, gaz qu'il faut au préalable produire à partir d'hydrocarbure généralement. Il faut également noter que le réseau de distribution d'hydrogène est assez limité. L'utilisation d'autres combustibles, comme le méthane par exemple, est possible mais il est nécessaire de contrôler précisément la vapeur d'eau dans le compartiment anodique pour éviter une formation de carbone (cokage) au niveau du nickel bloquant ainsi les sites catalytiques (Réaction 1-5) [39].



Ces problématiques ont conduit à rechercher des alternatives à la géométrie conventionnelle. Parmi celles-ci, les piles à combustible dites « monochambres » permettent de contourner ces problèmes.

2. Les piles SOFC monochambres

2.1. Principe de fonctionnement

2.1.1. Réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu

A l'instar d'une pile conventionnelle, l'objectif d'une pile à combustible monochambre est de transformer l'énergie chimique en énergie électrique mais contrairement à une pile conventionnelle, le combustible et le comburant sont mélangés et circulent dans un seul compartiment où est placée la pile. L'hydrogène ne

convient donc plus dans ce cas compte tenu de sa large zone d'explosivité dans l'air, le combustible utilisé est généralement un hydrocarbure (HC). Une différence de potentiel électrique est obtenue entre l'anode et la cathode grâce à la différence d'activité catalytique entre les deux électrodes. En effet, l'anode doit être sélective à l'oxydation de l'hydrocarbure et la cathode doit être sélective à la réduction de l'oxygène. La principale réaction électrochimique qui a lieu à l'anode est identique à celle des piles conventionnelles (Réaction 1-3) ; il est donc nécessaire d'avoir la réaction d'oxydation partielle de l'hydrocarbure afin de produire l'hydrogène au niveau de l'anode. Le schéma de fonctionnement d'une pile monochambre est donné en Figure 1-8.

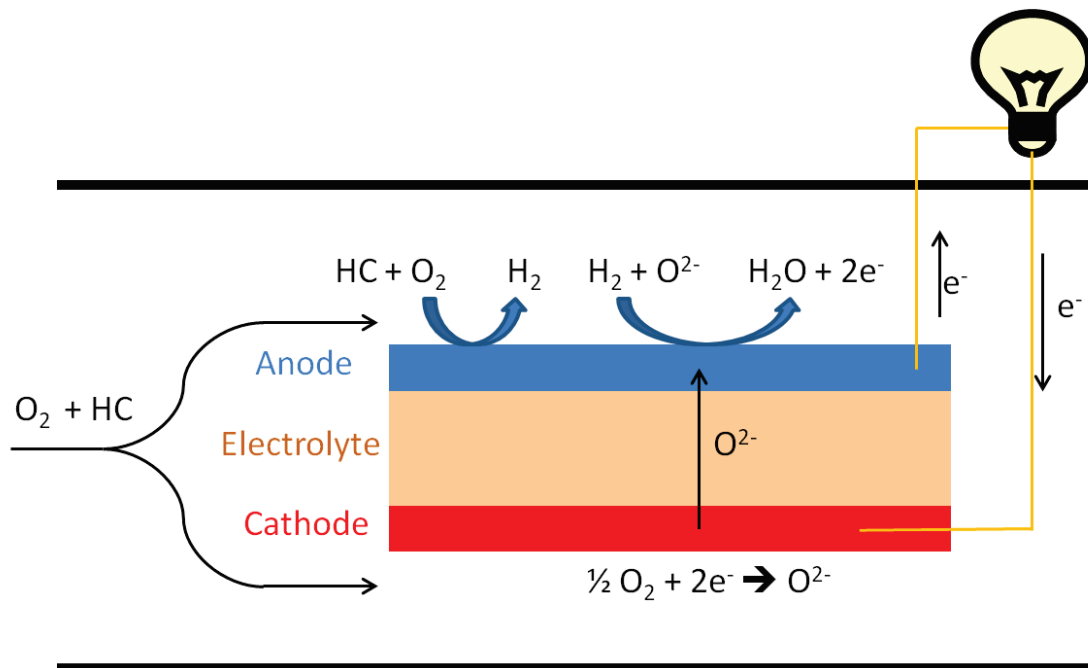


Figure 1-8 : Schéma de fonctionnement d'une pile monochambre

Ce schéma présente les réactions idéales au fonctionnement de la pile, mais dans un mélange de gaz, d'autres réactions ne participant pas à la réaction de pile peuvent se produire. Le nombre de ces réactions est d'autant plus important que l'hydrocarbure est lourd. Les réactions principales en phase gazeuse pouvant avoir lieu sont présentées ici avec le méthane, l'hydrocarbure le plus souvent utilisé pour les piles monochambres. Ces réactions se produisent préférentiellement au niveau de l'anode qui a une meilleure activité catalytique.

En premier lieu, l'oxydation partielle produisant l'hydrogène :



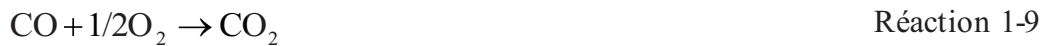
Cette réaction se réalise pour une quantité de méthane 2 fois supérieure à la quantité d'oxygène. Le rapport CH_4/O_2 est un paramètre important pour une pile monochambre et est généralement appelé R_{mix} dans la littérature ce qui signifie « mixture ratio ». Pour l'oxydation partielle, R_{mix} est donc égal à 2.

L'oxydation totale peut également se produire :



Pour l'oxydation totale, R_{mix} est égal à 0,5.

L'hydrogène et le monoxyde de carbone ainsi formés peuvent également réagir avec l'oxygène restant :

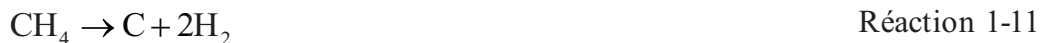


Certains auteurs évoquent également la possibilité du « water gas shift » :



Plusieurs reformages du méthane produisant de l'hydrogène peuvent avoir lieu :

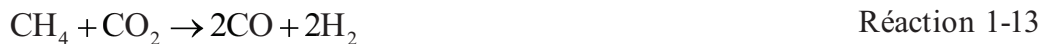
Le reformage direct du méthane par dépôt de carbone :



Le reformage avec la vapeur d'eau appelé « steam reforming » en anglais :



Le reformage avec le dioxyde de carbone :



De nouvelles réactions électrochimiques sont également envisageables au niveau de l'anode dans le cas d'un système monochambre, en plus de celle avec l'hydrogène.



La réaction électrochimique avec le monoxyde de carbone est souvent considérée comme minoritaire par rapport à celle avec l'hydrogène, quant à la réaction électrochimique avec le méthane, elle est assez peu réaliste donc généralement négligée.

Parmi les réactions chimiques présentées précédemment, seuls l'oxydation partielle du méthane, les reformages du méthane avec l'eau et le dioxyde de carbone et le « water gas shift », dans le sens indiqué par la réaction 1-10, sont favorables à la production d'hydrogène et donc à la réaction de la pile. Même si la réaction de craquage 1-11 produit de l'hydrogène, cette réaction n'est pas bénéfique pour la pile puisqu'elle produit aussi du carbone solide qui va bloquer l'accès aux sites catalytiques de l'anode. Néanmoins, la présence d'oxygène dans le cas d'une monochambre rend cette réaction peu probable. D'un point de vue réactionnel, la pile monochambre est plus complexe que la pile conventionnelle fonctionnant sous hydrogène.

2.1.2. Aspect thermodynamique

Pour une pile monochambre, le mélange de gaz implique une attention particulière à la thermodynamique des réactions en phase gazeuse. Concernant les combustions partielle et totale du méthane qui sont les premières réactions qui peuvent se produire, les enthalpies libres standards de réaction pour une mole d'oxygène montrent que la combustion totale est favorisée jusqu'à environ 600°C et qu'au-delà de cette température, c'est la combustion partielle qui est favorisée (Figure 1-9).

L'enthalpie libre standard d'une réaction est valable pour un système à l'équilibre ce qui n'est pas le cas d'une pile monochambre sous flux de gaz. La Figure 1-9 renseigne tout de même sur l'influence de la température au niveau de la réaction qui va se produire préférentiellement comme l'ont vérifié expérimentalement Zhang *et al.* [40]. La combustion partielle est également favorisée à haute température pour le propane [41].

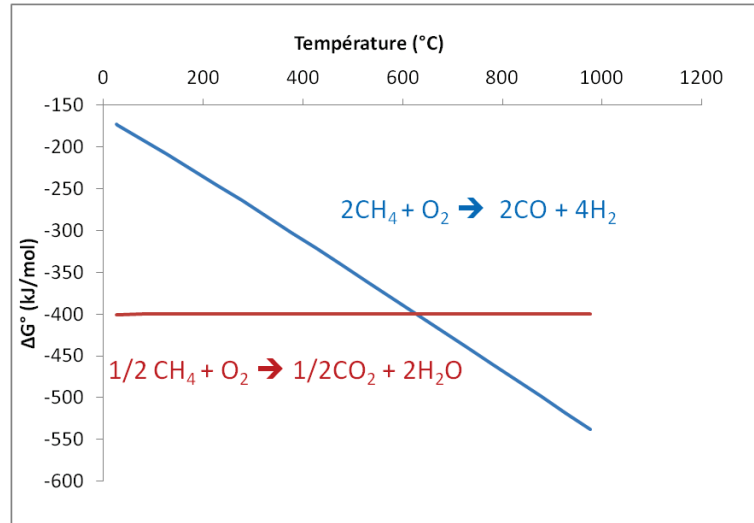


Figure 1-9 : Enthalpie libre standard des réactions 1-6 et 1-7 pour une mole d'oxygène en fonction de la température

Afin de compléter cette étude, les enthalpies libres standards des réactions pouvant se produire après la combustion partielle et totale du méthane ont été étudiées en fonction de la température (Figure 1-10).

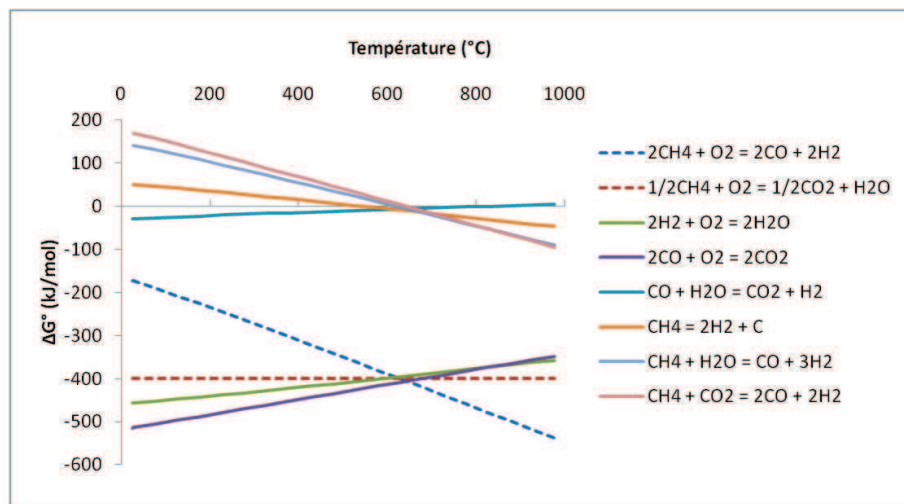


Figure 1-10 : Enthalpie libre standard des réactions de 1-6 à 1-13 en fonction de la température

Ces données thermodynamiques montrent que le « water gas shift » a un ΔG° proche de zéro ce qui signifie que cette réaction sera minoritaire par rapport aux autres

réactions ayant un ΔG° très négatif. Les droites d'oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sont assez proches donc l'une ne semble pas significativement favorisée par rapport à l'autre. Il faut également noter que ces réactions ne peuvent se produire que si CO et H₂ ont été produits par l'oxydation partielle, et de fait, la concentration d'oxygène gazeux à l'anode a diminué ce qui défavorise ces réactions.

Concernant les réactions de reformage, malgré une enthalpie libre standard faiblement négative à haute température, une observation plus précise (Figure 1-10bis) permet de dire que le reformage avec l'eau et le dioxyde de carbone sont assez proches et que le reformage direct est favorisé entre 550°C et ~ 670°C alors que les 2 autres reformages sont favorisés au-delà de ~ 670°C.

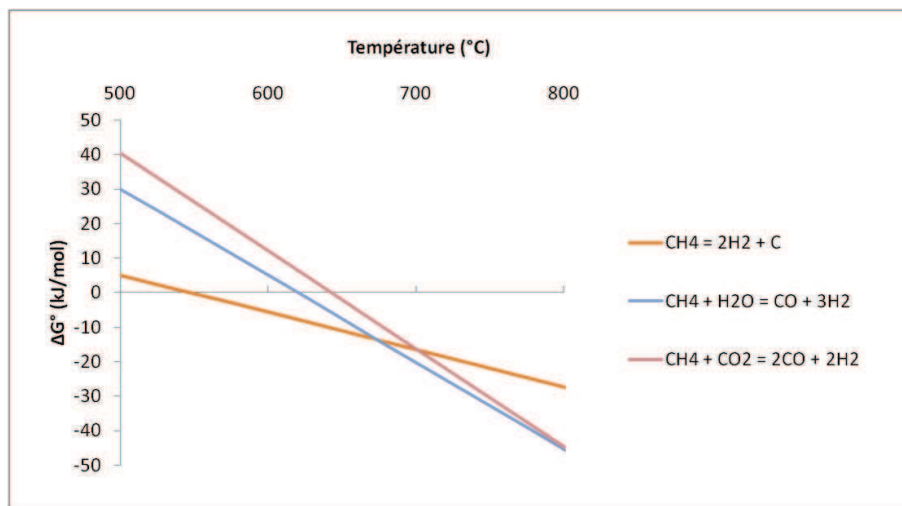


Figure 1-10bis : Enthalpie libre standard des réactions de reformage en fonction de la température

De même que pour une pile conventionnelle, l'OCV d'une pile monochambre est liée à la différence de pression partielle d'oxygène au niveau de l'anode et de la cathode selon l'équation 1-3bis. Mais compte tenu des nombreuses réactions possibles, l'OCV d'une pile à combustible est difficile à calculer thermodynamiquement. En effet, les électrodes ne sont jamais parfaitement sélectives à leurs réactions attitrées. Pour l'anode, les réactions parasites ont été citées précédemment et la cathode possède généralement une activité catalytique non nulle vis-à-vis des différentes combustions du méthane ce qui consomme de l'oxygène inutilement et donc limite la réduction électrochimique de ce dernier. A la sélectivité des matériaux, il faut ajouter la

géométrie de l'ensemble du système « pile/ compartiment des gaz » qui influence aussi l'OCV d'une pile monochambre [42][43]. Pour toutes ces raisons, l'OCV d'une pile monochambre sous mélange CH_4/O_2 a une valeur généralement comprise entre 700mV et 900mV et atteint rarement une valeur proche de 1V [7].

2.1.3. Efficacité d'une pile monochambre

Le calcul de l'efficacité d'une pile monochambre est basé sur celui d'une pile conventionnelle en prenant en compte la réaction de combustion totale (réaction 1-7) dans ce cas. En effet, la combinaison des réactions 1-6, 1-1, 1-3 et 1-14 avec les coefficients stœchiométriques adéquats amène à la réaction bilan de la réaction totale (il en va de même si les réactions 1-1 et 1-15 sont considérées).

Pour une pile fonctionnant sous méthane, $\eta_{(\text{th})} = \frac{\Delta G^\circ(T)}{\Delta H^\circ(T)}$, et cette efficacité thermodynamique est égale à 1 dans un très large domaine de température (0°C-1000°C) incluant le domaine de fonctionnement d'une pile à oxyde solide. Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour la réaction avec l'hydrogène à 800°C qui est de 0,76. L'efficacité potentielle est calculée de la même manière que pour des piles conventionnelles. L'efficacité faradique peut être calculée de façon similaire aux piles conventionnelles en prenant le débit de méthane initial : $\eta_{(\text{f})} = \frac{I}{nF \frac{dn(\text{CH}_4)_{\text{initial}}}{dt}}$. Le

nombre d'électrons n engagés dans la réaction n'est pas mentionné clairement dans la littérature pour une pile monochambre, mais il semble s'agir du nombre maximal d'électrons que peut fournir une molécule de méthane, en l'occurrence 8, de par la réaction 1-15.

D'après Hao et Goodwin [44], l'efficacité faradique ne correspond pas au taux d'utilisation du combustible. Ils donnent la formule de l'utilisation du combustible (FU) qu'il faut utiliser dans l'équation de l'efficacité globale (Equation 1-4) à la place de l'efficacité faradique.

$$\text{FU} = 1 - \frac{\dot{m}_{\text{f,out}} \Delta h_{\text{f,out}}}{\dot{m}_{\text{f,in}} \Delta h_{\text{f,in}}} \quad \text{Equation 1-10}$$

Avec $\dot{m}_{f,out}$ et $\dot{m}_{f,int}$ les débits massiques de combustible à la sortie et à l'entrée de la pile respectivement, $\Delta h_{f,out}$ et $\Delta h_{f,in}$ les enthalpies de combustion à la sortie et à l'entrée de la pile. Il n'est malheureusement pas précisé si seul le méthane doit être pris en compte comme combustible de sortie ou s'il faut y ajouter l'hydrogène produit. D'après eux, cette définition permet de comptabiliser la chaleur produite par les réactions de combustions exothermiques. Dans cet article où une pile monochambre est modélisée, un taux d'utilisation de 57% est obtenu pour $R_{mix} = 0,625$ avec un débit de méthane de $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Ce débit donne également la meilleure efficacité globale de 11% mais pour $R_{mix} = 0,83$.

Akthar *et al.* ont pensé à ce nouveau calcul du taux d'utilisation du combustible mais comme expérimentalement il est nécessaire de connaître les concentrations en sortie de banc de test, ils ont finalement utilisé l'efficacité faradique [45]. Les meilleures valeurs obtenues sont de 11,4% et 5,5% pour le taux d'utilisation du combustible et l'efficacité globale respectivement pour une pile tubulaire à 650°C et pour $R_{mix} = 1$. Ces valeurs sont les meilleures reportées dans la littérature en terme d'efficacité, mais le nombre d'électrons choisi pour le calcul de l'efficacité faradique est de 6. Ils montrent également que la meilleure efficacité n'est pas obtenue pour la meilleure densité de puissance comme l'ont modélisé Hao et Goodwin [44].

2.2. Matériaux et fonctionnement d'une pile monochambre

Les matériaux utilisés pour les piles monochambres sont grandement inspirés de ceux des piles conventionnelles mais la contrainte de stabilité chimique est différente dans le cas d'une monochambre car les éléments ne doivent pas se dégrader sous un mélange air/hydrocarbure. En effet, la cathode se voit confrontée à un milieu inhabituellement réducteur tandis que l'anode se voit confrontée à un milieu inhabituellement oxydant par rapport à une pile à deux compartiments.

De nombreux travaux portent sur l'épaisseur, la porosité ou la composition des éléments d'une pile monochambre. L'optimisation de chaque élément est nécessaire pour améliorer les performances de la pile.

2.2.1. Electrolyte d'une pile monochambre

2.2.1.1. Matériau d'électrolyte

La zircone yttrée est le matériau d'électrolyte le plus utilisé mais les oxydes à base de cérium sont de plus en plus employés en raison de leur bonne conductivité ionique à température intermédiaire (500-600°C). Hibino, qui a été l'un des premiers à travailler sur les piles monochambres a regardé l'influence du matériau d'électrolyte sur les performances de pile (Figure 1-11) [46].

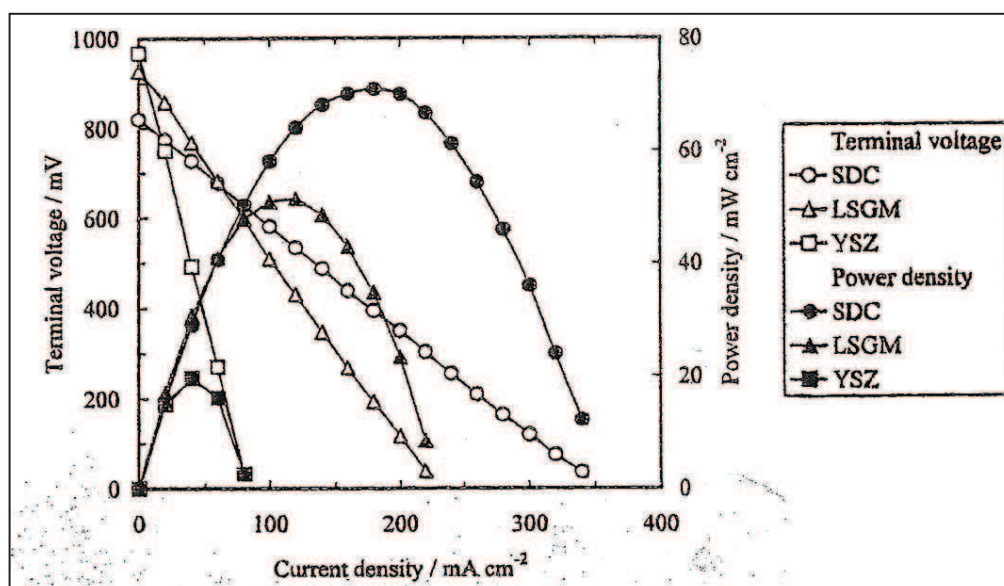


Figure 1-11 : Courbe de polarisation de piles monochambres avec SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$), LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) et YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$) comme électrolyte à 600°C [46]

La meilleure densité de puissance est obtenue avec la cérium samariée (SDC ou CSO) grâce à sa meilleure conductivité ionique comparée aux autres matériaux à 600°C. L'OCV de la pile est également plus faible lorsque CSO est utilisé à cause d'une possible conductivité électronique de ce matériau. Le risque de conductivité électronique est surtout présent pour les électrolytes à base de cérium mais le système monochambre permet de diminuer ce risque grâce à une atmosphère contenant de l'oxygène donc moins réductrice que l'atmosphère du compartiment anodique d'une

pile conventionnelle. L'un des objectifs pour les piles étant de diminuer la température de fonctionnement, la tendance actuelle est d'utiliser un électrolyte à base d'oxyde de cérium substitué au samarium (CSO) ou au gadolinium (CGO). Un abaissement de la température permet de plus de limiter le risque de conductivité électronique.

2.2.1.2. Microstructure de l'électrolyte

Hibino a montré l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte sur une pile monochambre où les électrodes sont de part et d'autre de l'électrolyte. Ainsi de meilleures densités de puissance sont obtenues lorsque l'épaisseur de l'électrolyte diminue [47]. Il a également montré une amélioration des densités de puissance lorsque la rugosité de l'électrolyte diminue [46]. Les premières piles monochambres étaient généralement de type électrolyte support c'est-à-dire que l'électrolyte est le support mécanique des autres éléments ce qui implique une épaisseur plus importante. En vue de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, la géométrie de type électrode support est la plus adaptée car elle permet d'amincir l'électrolyte jusqu'à quelques micromètres d'épaisseur sans fragiliser la pile.

Il est à noter que dans le cas d'une monochambre, un électrolyte poreux n'est pas rédhibitoire car il n'a plus le rôle d'étanchéité à assurer. Suzuki *et al.* ont en effet obtenu une bonne performance de 660 mW.cm^{-2} dans le cas d'un électrolyte poreux de YSZ [48]. Ils ont cependant montré que la porosité de l'électrolyte entraîne une diminution de l'OCV et attribuent ce phénomène à une diffusion d'hydrogène gazeux de l'anode à la cathode engendrant une diminution de la pression partielle d'oxygène à la cathode.

Les meilleures performances d'une pile monochambre (1500 mW.cm^{-2}) ont été obtenues avec une pile de type anode support possédant un électrolyte bicouche YSZ/CSO [4]. La zircone yttrée, du côté de l'anode, permet en effet de bloquer totalement la conduction électronique contrairement à CSO, ce qui permet d'augmenter l'OCV, et CSO, du côté de la cathode, apporte une meilleure conductivité ionique sans réagir avec le matériau de cathode [4].

2.2.2. Cathode d'une pile monochambre

2.2.2.1. Matériaux de cathode

Les principaux enjeux du matériau de cathode d'une pile monochambre sont d'être stables en milieu partiellement réducteur et de ne pas catalyser les réactions d'oxydation du méthane qui sont néfastes pour la réduction de l'oxygène.

Lors des premiers travaux sur les piles monochambres, une cathode d'or a d'abord été utilisée par Asano et Iwahara [49] et Bay *et al.* [50] mais l'utilisation de l'or devient vite problématique à cause de son prix élevé. Hibino *et al.*, qui ont beaucoup participé au développement des piles monochambres, ont remplacé l'or comme matériau de cathode par LSM [51][52] ce qui a d'ailleurs amélioré la densité de puissance de quelques dizaines de mW.cm^{-2} à environ 200mW.cm^{-2} . Ils ont ensuite comparé plusieurs matériaux de cathode : LSM, $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSC) et SSC en mesurant leurs résistances de polarisation. La cathode SSC possède la résistance la plus faible donc la plus favorable [53]. Ce matériau de cathode a donc été utilisé pour leurs recherches suivantes [54][46][55] et a permis d'améliorer la densité de puissance jusqu'à 644mW.cm^{-2} [56].

Shao *et al.*, un groupe de recherche plus récent sur les monochambres, ont travaillé avec le matériau de cathode composé de BSCF et ont obtenu des performances de 400mW.cm^{-2} [57], de 760mW.cm^{-2} [58] et de 1500mW.cm^{-2} récemment [4]. Ils ont également comparé la conversion du propane en présence de trois matériaux de cathode : LSCF, SSC et BSCF. Le matériau LSCF catalyse le plus la combustion du propane, ensuite vient SSC et c'est le matériau BSCF qui a le plus faible taux de conversion, impliquant plus d'oxygène disponible pour la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène (Figure 1-12) [57].

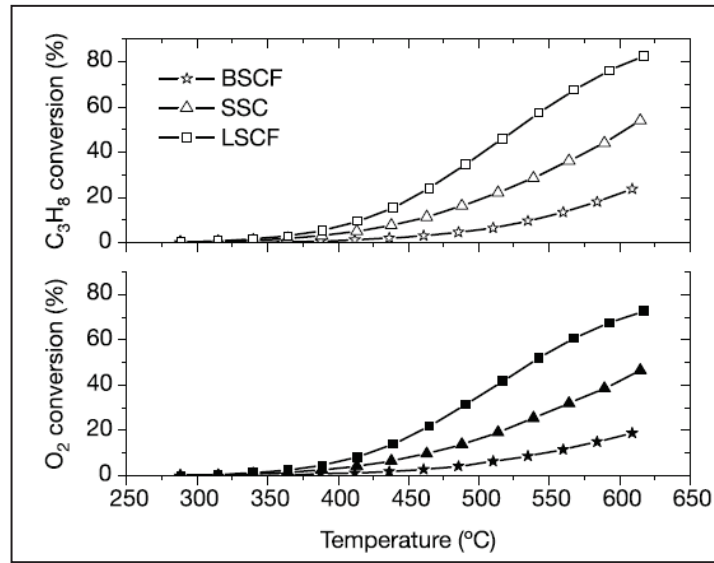


Figure 1-12 : Taux de conversion du propane et de l'oxygène pour les matériaux de cathode BSCF, SSC et LSCF en fonction de la température [57]

D'autres matériaux comme LSC [59] ou LSCF [60] ont été utilisés pour des piles monochambres. LSM, SSC, BSCF, LSC et LSCF sont les principaux matériaux de cathode utilisés pour le développement de piles monochambres mais peu de comparaisons entre ces matériaux sont réalisées dans la littérature.

Lors de ses travaux de thèse, S. Udroui a étudié les résistances de polarisation des matériaux de cathode de LSM, SSC et BSCF sous air à 600°C [2]. Concernant SSC et BSCF, ces cathodes ont une résistance de polarisation de l'ordre de l'ohm alors que la cathode de LSM a une résistance de polarisation de l'ordre de la centaine d'ohm.

Napporn *et al.* ont comparé une cathode LSCF et un composite LSM/ YSZ sur des piles en configuration coplanaire [61] mais les puissances obtenues sont très faibles dans les deux cas et la comparaison entre une cathode composite et une cathode non composite n'est peut-être pas judicieuse. Jasinski *et al.* ont comparé les matériaux SSC, LSM et LSCF sur pile électrolyte support et ont montré des performances similaires pour les piles avec les cathodes SSC (14mW.cm⁻²) et LSCF (16mW.cm⁻²) alors que la pile avec LSM apporte une plus faible densité de puissance de 4 mW.cm⁻².

2.2.2.2. Composition de la cathode

Plusieurs études se sont focalisées sur la composition de la cathode. Une étude d'une cathode composée d'un mélange BSCF/ SSC a montré une plus faible résistance de polarisation pour un mélange BSCF à 70% en masse, SSC à 30% en masse (Figure 1-13) [62], mais cette composition n'a pas été testée sur une pile complète.

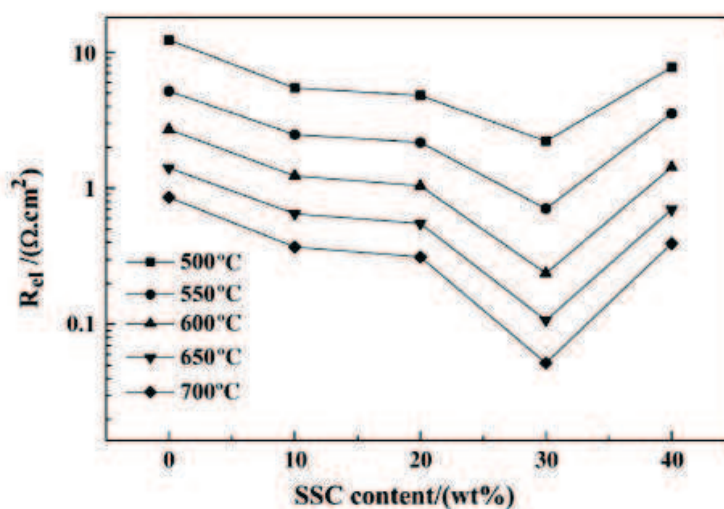


Figure 1-13 : Résistance de polarisation (R_{el}) d'une cathode BSCF/ SSC en fonction de la teneur en SSC pour des températures de 500°C à 700°C sous air [62]

L'influence du taux d'électrolyte dans la cathode a également été étudiée dans le cas d'une pile monochambre, et il s'avère qu'un mélange avec 30% en masse de CSO dans une cathode à base de LSCF donne la plus faible résistance de polarisation. L'OCV de la pile avec cette cathode est également plus élevée que celle de piles ayant des cathodes avec un taux plus faible de CSO entre 500°C et 550°C (Figure 1-14) [63]. L'influence de la composition de la cathode sur les densités de puissance n'a toutefois pas été étudiée lors de ces travaux.

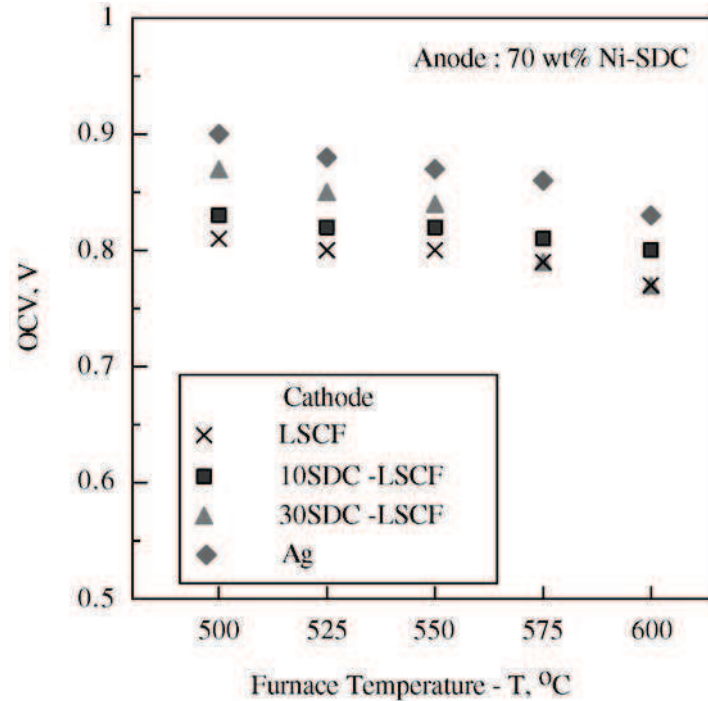


Figure 1-14 : OCV de piles ayant une cathode LSCF/ SDC avec différentes compositions en fonction de la température [63]

Ce taux de mélange cathode/électrolyte avec un rapport 70/30 en masse est couramment utilisé dans la littérature [58][61][51][29]. L'ajout du matériau d'électrolyte permet également de diminuer les contraintes thermomécaniques au niveau de l'interface cathode/ électrolyte dues à la différence de CET (cf §1.2.2.).

2.2.2.3. Stabilité des matériaux de cathode

La dégradation de certaines cathodes, notamment SSC et BSCF, a fait l'objet de plusieurs travaux.

Il a été montré que BSCF forme des carbonates en présence de dioxyde de carbone ce qui provoque une diminution de la densité de puissance pour une pile conventionnelle (Figure 1-15) [64] et une augmentation de la résistance de polarisation cathodique (Figure 1-16) [4]. Cette dégradation peut s'avérer problématique dans le cas d'une pile monochambre où la cathode catalyse principalement la combustion totale de l'hydrocarbure produisant ainsi du CO_2 [58]. L'évolution des performances sur une

longue durée d'une pile avec une cathode à base de BSCF n'a pas été réalisée dans la littérature.

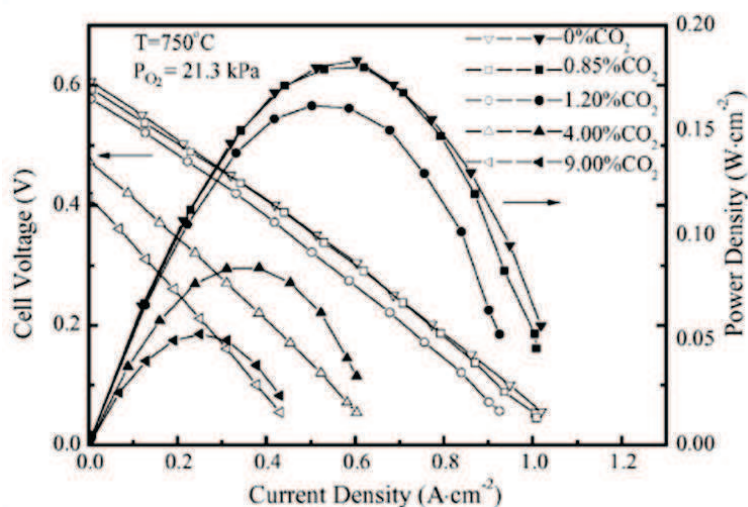


Figure 1-15 : Influence de la concentration en CO₂ du compartiment cathodique sur les courbes de polarisation d'une pile conventionnelle avec une cathode composée de BSCF (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃) à 750°C [64]

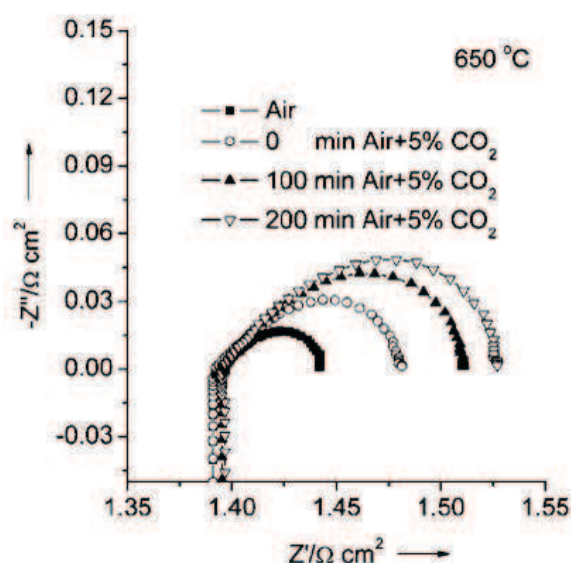


Figure 1-16 : Courbes de polarisation d'une cathode de BSCF sous débit de gaz contenant du dioxyde de carbone [4]

Concernant SSC, une dégradation sous hydrogène a été étudiée et a montré la formation de nouvelles phases comme Sm₂O₃, SrO et CoO [65]. Cette étude ne correspond pas à des conditions monochambres qui sont moins réductrices, et l'utilisation de SSC reste envisageable pour une application longue durée.

La stabilité des matériaux SSC, LSM et BSCF sous hydrogène dilué à 5% dans l'hélium a été étudiée lors des travaux de thèse de S. Udriu. Après une montée en température à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 750°C , des analyses par DRX ont montré que les matériaux SSC et BSCF sont dégradés contrairement à LSM.

2.2.3. Anode d'une pile monochambre

Tout comme l'anode d'une pile conventionnelle, l'anode d'une pile monochambre doit catalyser la réaction électrochimique de l'hydrogène avec les ions oxygène. Elle a un rôle supplémentaire dans le cas d'une pile monochambre qui est de catalyser la combustion partielle de l'hydrocarbure de façon majoritaire afin de produire l'hydrogène.

2.2.3.1. Matériaux d'anode

Les matériaux constituant l'anode sont également inspirés de ceux d'une pile classique : un cermet composé de nickel et du matériau d'électrolyte [7]. Le nickel est en effet le matériau le plus utilisé en raison de sa bonne activité catalytique et son prix attractif, contrairement au platine qui a lui aussi une très bonne activité catalytique mais dont le prix est rédhibitoire. La base de matériau de l'anode est donc souvent la même et peu de nouveaux matériaux sont étudiés compte tenu du cahier des charges contraignant de l'anode.

Cependant, l'ajout de métaux nobles dans l'anode en tant que particules catalytiques a été étudié. Hibino *et al.* ont étudié l'amélioration de l'activité catalytique de l'anode par ajout de catalyseur [56]. Les oxydes de palladium (PdO), de platine (PtO_2), de rhodium (Rh_2O_3) et de ruthénium (RuO_2) ont été testés mais seul l'oxyde de palladium a apporté une amélioration significative. L'OCV de la pile passe ainsi de 110mV sans PdO à 900mV avec 1% en masse de PdO sous un mélange air/méthane. Ils ont montré qu'un pourcentage massique de PdO de 7% permet d'obtenir la meilleure densité de puissance (Figure 1-17).

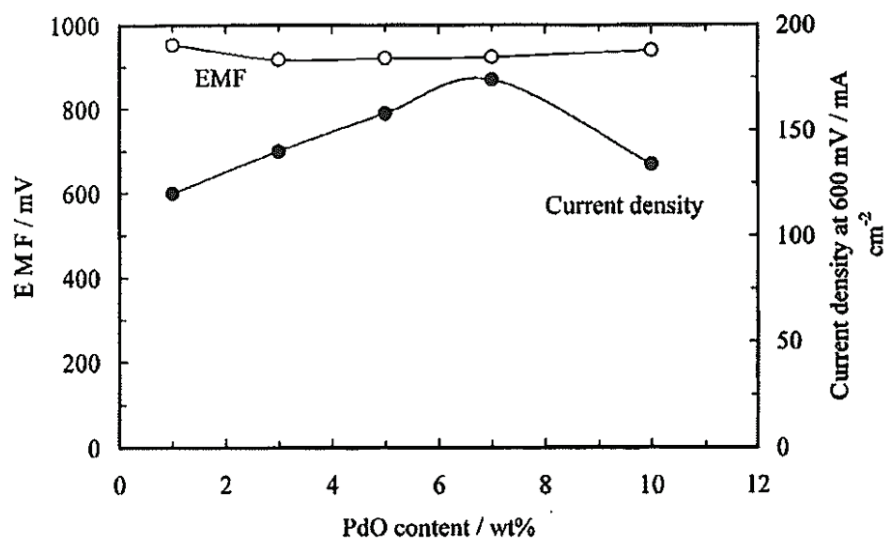


Figure 1-17 : OCV et densité de courant d'une pile monochambre en fonction du pourcentage massique de PdO dans l'anode [56]

Shao *et al.* ont également observé l'amélioration de l'activité catalytique de l'anode par imprégnation de particules de nickel [66]. Une pile avec une anode imprégnée conduit ainsi à une meilleure OCV et une meilleure densité de puissance par rapport à une pile avec une anode non-imprégnée (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : OCV et densité de puissance maximale d'une pile avec une anode non-imprégnée (Cell 1) et d'une pile avec une anode imprégnée (Cell 2) de 750°C à 850°C [66]

Temperatures (C)		750	775	800	825	850
Open circuit voltage (V)	Cell 1	0.893	0.884	0.871	0.864	0.856
	Cell 2	0.954	0.930	0.920	0.917	0.905
Peak power density (mW cm ⁻²)	Cell 1	79	126	163	200	242
	Cell 2	119	142	175	221	261

2.2.3.2. Microstructure de l'anode

Pour une anode de pile monochambre, les paramètres comme l'épaisseur, la porosité et la composition de l'anode influencent les performances de la pile.

Buergler *et al.* ont montré que l'augmentation de l'épaisseur de l'anode de $9\mu\text{m}$ à $60\mu\text{m}$ d'une pile électrolyte support permet d'améliorer la densité de puissance maximale de 50mW.cm^{-2} à 70mW.cm^{-2} [67]. Napporn *et al.* ont montré une augmentation de l'activité catalytique lorsque l'épaisseur d'une anode pour une pile anode support augmente [68], ce qui semblerait améliorer les performances d'une pile mais cela n'a pas été vérifié dans cette étude. Ils ont en outre étudié l'influence de l'épaisseur de l'anode d'une pile électrolyte support et ont montré une augmentation de l'OCV lorsque l'épaisseur augmente (Figure 1-18) [69].

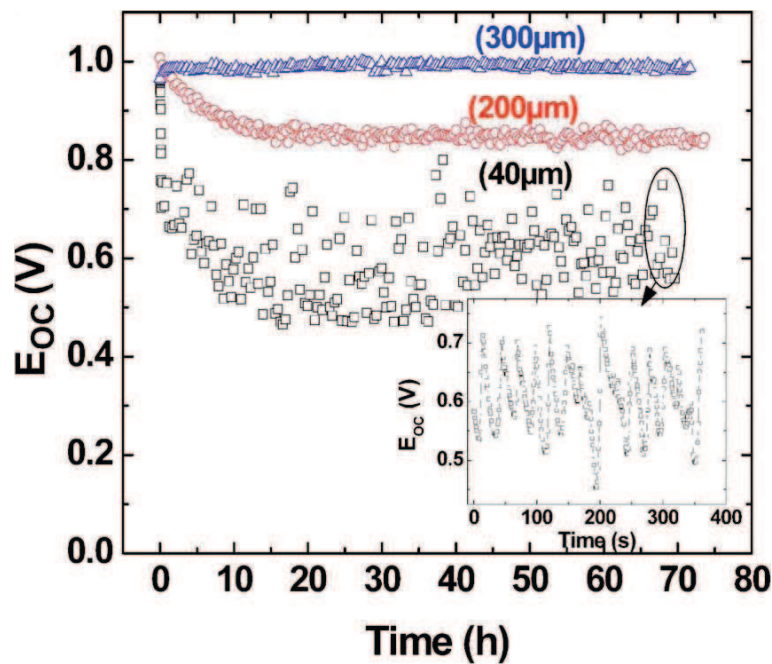


Figure 1-18 : OCV de piles électrolyte support avec des anodes de $40\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ et $300\mu\text{m}$ à 800°C en fonction du temps pour $R_{\text{mix}} = 2$ [69]

Contrairement aux recherches précédentes, Hao *et al.* ont montré par simulation qu'une diminution de l'épaisseur de l'anode de $700\mu\text{m}$ à $200\mu\text{m}$ d'une pile anode support permettrait d'améliorer les performances en passant de 700mW.cm^{-2} à 850mW.cm^{-2} environ [70]. Ils attribuent ce phénomène à une plus grande concentration d'hydrogène à l'interface électrolyte/ anode dans le cas d'une anode de faible épaisseur que dans le cas d'une anode plus épaisse.

A la différence d'une anode de pile conventionnelle, peu d'études sur la porosité de l'anode sont disponibles pour des piles monochambres. Il est néanmoins estimé qu'une porosité d'environ 30% est nécessaire par analogie avec les piles conventionnelles [35].

Comme dans le cas des piles conventionnelles, une quantité suffisante de nickel est nécessaire dans l'anode pour la percolation électrique, mais une trop grande quantité de nickel (80% en masse) amène un effet néfaste sur les performances et la stabilité dans le temps de l'anode [71].

Peu d'auteurs utilisent une anode possédant une couche « fonctionnelle » en système monochambre. Le principe d'une telle anode bicouche est de mieux catalyser et collecter le courant pour la partie de l'anode du côté de la phase gazeuse grâce à une composition plus riche en nickel, et d'optimiser le nombre de points triple et le contact avec l'électrolyte pour la partie du côté de ce dernier avec une composition plus riche en matériau d'électrolyte. L'équipe de Napporn a exploité ce principe en déposant une couche d'oxyde de nickel sur l'anode [43].

2.2.3.3. Stabilité de l'anode

La stabilité de l'anode est un paramètre important puisqu'en configuration monochambre, le nickel de l'anode peut s'oxyder si la présence d'oxygène est trop importante et l'anode peut également être le siège d'un dépôt de carbone bloquant l'accès aux sites de réactions catalytiques si la présence d'hydrocarbure est trop importante. Cet aspect sera développé par la suite dans le prochain paragraphe.

La stabilité de l'anode semble liée à son activité catalytique. G. Gadacz a montré lors de ces travaux de thèse qu'une ré-oxydation du nickel de l'anode se produit sous mélange propane/oxygène lorsque la température descend en dessous d'une température limite égale à 580°C [3]. Une température inférieure à 580°C engendre une chute brutale de l'activité catalytique sans laquelle la pile ne peut fonctionner.

Lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur, l'équipe de Napporn a montré une instabilité de l'OCV pour une anode de faible épaisseur à 800°C (40µm) (Figure 1-18) [69]. Ce comportement est attribué à des cycles d'oxydations et de réductions du nickel. Cela peut également être relié à l'activité de l'anode qui diminue lorsque son épaisseur diminue [68].

D'après ces résultats, pour avoir une stabilité suffisante, une anode de pile monochambre doit être suffisamment épaisse et doit être maintenue à une température suffisamment élevée.

2.2.3.4. Réduction de l'oxyde de nickel de l'anode

Une anode est généralement fabriquée à partir d'oxyde de nickel NiO qu'il faut ensuite réduire pour obtenir du nickel métallique. Ce processus ne pose pas de souci pour une pile conventionnelle où NiO va réagir avec l'hydrogène du compartiment anodique pour se réduire, mais pour une pile monochambre l'étape de réduction peut s'avérer plus complexe car il faut éviter la formation de carbone provenant du cokage des hydrocarbures et il faut également ne pas dégrader la cathode pendant l'étape de réduction. Zhang *et al.* ont étudié différentes méthodes de réduction d'une anode NiO/CSO [40]. Une première réduction a été effectuée sous une atmosphère de fonctionnement de la pile c'est-à-dire un mélange méthane/air avec un $R_{\text{mix}} = 1$ dans ce cas. L'évolution de l'OCV a été suivie et une très légère augmentation jusqu'à 8mV est observée au bout de 6 heures et demi ce qui signifie que cette procédure de réduction ne convient pas. Une deuxième réduction a été réalisée sous méthane pur, et un dépôt de carbone a été observé ainsi qu'une sévère déformation de la pile. Suite à ces échecs, ils ont effectué une réduction sous hydrogène puis ont basculé sous mélange méthane/air au bout de 30 minutes. Une OCV de 700mV et une densité de puissance de 350mW.cm^{-2} sont ainsi obtenues malgré une dégradation totale de la cathode BSCF sous hydrogène. Leur dernier protocole de réduction consiste en une réduction *ex situ* de l'anode avec son électrolyte sous hydrogène, puis la cathode est déposée et recuite sous atmosphère inerte. Cette dernière méthode apporte les meilleures performances avec une OCV de 730mV et une densité de puissance de 570mW.cm^{-2} . Ils concluent que cette méthode est la plus adaptée à la réduction d'une anode pour une pile monochambre. Une réduction *ex situ* nécessite de tenir compte d'une possible réduction de l'électrolyte lorsqu'il est constitué de cérine substituée et il faut que la cathode soit ensuite recuite sous atmosphère inerte.

Akhtar *et al.* ont également testé des protocoles de réduction *in situ* similaires à ceux évoqués précédemment, la réduction sous méthane pur a échoué, celle sous atmosphère de travail ($R_{\text{mix}} = 2$) a duré 9 heures et une réduction sous hydrogène s'est

avérée satisfaisante au bout de 50 minutes (Figure 1-19) [45]. L'état de la cathode LSM n'a pas été vérifié après la réduction sous hydrogène.

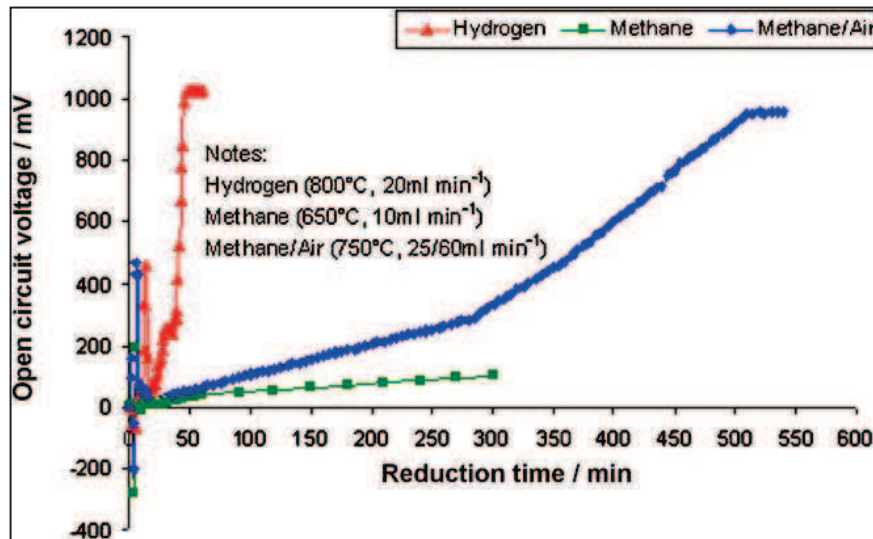


Figure 1-19 : OCV pendant la réduction de l'anode sous hydrogène, méthane pur et mélange méthane/ air ($R_{\text{mix}} = 2$)

2.2.4. Conditions de fonctionnement

Beaucoup de paramètres influencent les performances d'une pile monochambre comme le combustible utilisé, le rapport combustible/ oxygène, la température, le débit de gaz, la géométrie de la pile et la différence entre la surface de l'anode et la surface de la cathode.

Un autre paramètre important existe mais est difficile à étudier, il s'agit de la géométrie globale du banc de test de la pile. Ce paramètre ne varie pas pour une même étude mais peut différer d'un groupe de recherche à l'autre. L'effet de la taille de la section où passent les gaz au niveau de la pile, qui influence la vitesse linéaire des gaz et le temps de séjour pour un même débit, et la géométrie du porte échantillon qui influence la diffusion des gaz autour de la pile [43] sont à prendre en compte. Concernant le rapport CH_4/O_2 , des mélanges de gaz peuvent avoir une composition différente tout en conservant le même rapport CH_4/O_2 (par exemple des mélanges $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ de 50/ 25/ 25 et 20/ 10/ 70) et cela peut modifier le comportement de la pile.

2.2.4.1. Influence de l'hydrocarbure utilisé

L'un des intérêts d'une pile monochambre réside dans le fait qu'elle peut utiliser plusieurs combustibles notamment les hydrocarbures légers. Hibino *et al.* ont étudié les performances d'une pile monochambre pour différents gaz [53][47][72].

Concernant les alcanes, la température influence de manière significative la tendance observée : à basse température (300°C), les alcanes avec le plus d'atomes de carbone conduisent à de meilleures performances [47] et à plus haute température (550°C), les alcanes comprenant le moins de carbone, excepté le méthane, donnent les meilleures performances [53]. Ce phénomène semble lié à la réactivité de l'alcane. En effet, plus un alcane est lourd, plus il est réactif, il est donc plus adapté à des températures faibles. Un alcane léger est lui moins réactif, il faut donc atteindre une certaine température pour le faire réagir. D'après Hibino [51], une température de 550°C est encore trop basse pour permettre les réactions avec le méthane, il est donc nécessaire d'augmenter la température ou d'ajouter un catalyseur à l'anode permettant d'utiliser le méthane jusqu'à une température de 450°C [56].

Ce groupe de recherche a également travaillé avec de l'éthanol et du diméthyle éther avec des performances moindres comparées aux alcanes, et là encore l'ajout d'un catalyseur à l'anode s'avère nécessaire [53][72]. Selon l'utilisation envisagée, il est donc possible de moduler les conditions de fonctionnement comme le combustible utilisé et la température pour optimiser la pile monochambre.

Même si le méthane nécessite une température de fonctionnement plus élevée que d'autres hydrocarbures plus lourds, ce combustible est le plus utilisé pour étudier le fonctionnement d'une pile monochambre.

2.2.4.2. Influence du rapport CH_4/O_2 (R_{mix})

L'influence du rapport méthane/oxygène (R_{mix}) est beaucoup étudiée dans la littérature, mais aucune conclusion ne peut être affirmée avec certitude car l'influence du R_{mix} n'est pas la même selon les travaux effectués. Une étude thermodynamique a montré que l'intervalle de R_{mix} possible est compris entre 0,5 et 2 : l'oxydation de

l'anode peut se produire pour des mélanges trop faibles en méthane ($R_{\text{mix}} < 0,5$) et un dépôt de carbone peut apparaître pour des mélanges trop riches en méthane ($R_{\text{mix}} > 2$) [73]. Une autre étude a modélisé une densité de puissance maximale pour $R_{\text{mix}} = 1,67$ [74]. Expérimentalement, certains auteurs observent une amélioration de la densité de puissance lorsque R_{mix} augmente jusqu'à une valeur de 2 [75] qui est la valeur optimale selon Zhu *et al.* [76] alors que d'autres auteurs observent une amélioration de la densité de puissance lorsque R_{mix} diminue jusqu'à 1 [56][45]. Napporn *et al.* ont également montré que la valeur optimale du R_{mix} dépend de la température, ils observent ainsi une valeur optimale de $R_{\text{mix}} = 1,5$ à 600°C différente de celle de $R_{\text{mix}} = 2$ obtenue à 800°C [75] (Figure 1-20a). L'influence du R_{mix} vis-à-vis de l'OCV est également ambiguë, parfois l'augmentation du R_{mix} fait diminuer l'OCV [45] et parfois c'est l'inverse qui est observé [56][76]. La température joue un rôle important sur l'effet du R_{mix} : une meilleure OCV est obtenue avec un R_{mix} faible à basse température, alors qu'une meilleure OCV est obtenue avec un R_{mix} élevé à haute température [75] (Figure 1-20b). Ce phénomène a également été observé par modélisation [73]. Par ailleurs, d'autres paramètres comme la géométrie de la pile, les matériaux utilisés et leur microstructure jouent également un rôle non négligeable sur l'influence du R_{mix} .

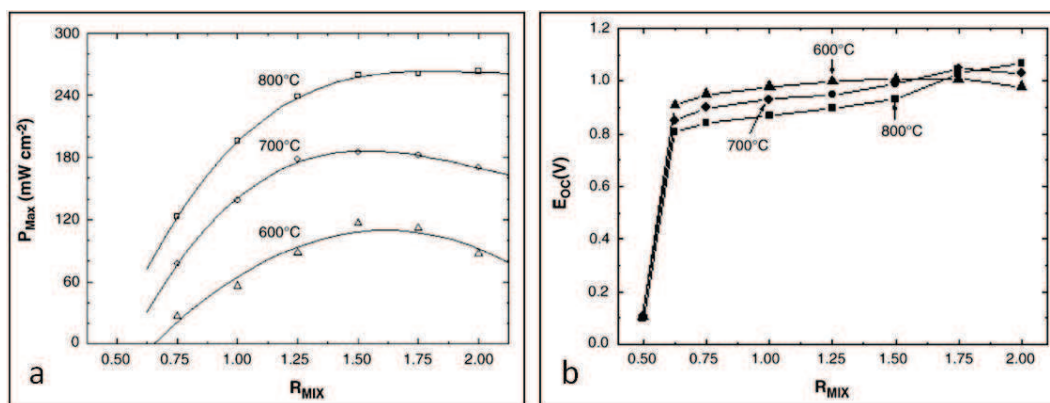


Figure 1-20 : Evolution de la densité de puissance maximale (a) et de l'OCV (b) en fonction du R_{mix} pour différentes températures [75]

2.2.4.3. Influence de la température

La température est un paramètre très important pour les éléments de la pile à combustible monochambre. Elle va notamment influencer la catalyse des réactions à

l'anode et à la cathode ainsi que les résistances de polarisation de chaque élément de la pile.

Lorsque la température augmente, cela augmente l'effet catalytique d'un matériau. Une augmentation de la conversion de l'oxygène à la cathode [57] (Figure 1-12) et une augmentation de la production d'hydrogène à l'anode [59] (Figure 1-21) a donc lieu. Lorsque la température est trop élevée, l'activité catalytique de la cathode est trop importante ce qui engendre une diminution de l'OCV de la pile [45].

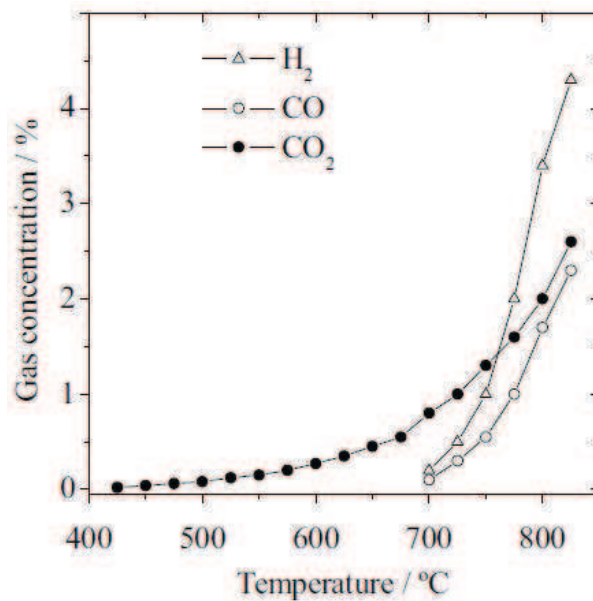


Figure 1-21 : Fraction volumique de H₂, de CO et de CO₂ à la sortie d'une anode seule sous mélange CH₄/O₂ = 1 en fonction de la température

Concernant l'effet de la température sur les résistances de polarisation, une augmentation de la température permet de diminuer la résistance de polarisation de l'électrolyte en augmentant sa conductivité ionique. La résistance de polarisation de la cathode diminue lorsque la température augmente grâce à une augmentation des cinétiques des réactions électrochimiques. Cela a été vérifié sous air pour des cathodes de Sm_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO₃ avec différentes compositions [26]. Peu d'études concernent la résistance de polarisation de l'anode en conditions monochambres mais il est admis que, comme pour la cathode, la température permet d'augmenter la cinétique des réactions et donc de diminuer sa résistance de polarisation.

Ces résultats ont une influence directe sur les performances des piles : l'augmentation de la température diminue la résistance de polarisation globale de la pile [56][77][78][66], en contrepartie, il est souvent observé qu'une augmentation de la température engendre une diminution de l'OCV [79][45][63] (Figure 1-14). Il existe donc un compromis entre résistance de polarisation et OCV pour obtenir la meilleure densité de puissance [76][45][53].

Le matériau d'électrolyte peut avoir une influence sur la valeur de l'OCV. En effet, il a été observé que les électrolytes CGO et CSO ont une légère conductivité électronique dès 600°C ce qui n'est pas le cas des électrolytes YSZ et LSGM et cela entraîne une OCV plus basse (Figure 1-10) [46]. Le fait d'augmenter la température favorise cette conduction électronique et donc engendre une diminution de l'OCV.

Il arrive parfois que l'OCV soit meilleure à haute température. C'est ce qu'a observé l'équipe de Napporn pour une pile anode support avec un électrolyte de YSZ et une cathode de LSM à $R_{\text{mix}} = 2$ [75]. Il explique cela par un dépôt de carbone à l'anode qui a lieu à basse température et qui n'a pas lieu à haute température.

Un autre aspect important concernant la température des piles monochambres concerne les réactions de combustion qui sont exothermiques. Pour les réactions avec le méthane, la réaction de combustion totale et la réaction de combustion partielle ont une enthalpie de -400 kJ.mol^{-1} et -45 kJ.mol^{-1} respectivement à 700°C et pour une mole d'oxygène. Ces réactions provoquent donc une élévation de température avant même que la pile fournisse un courant électrique. La différence entre la température de la pile et la température du four (ΔT) est souvent observée dans la littérature mais assez peu étudiée [54][58][60]. Cette différence de température ΔT a été examinée plus en détail par Napporn *et al.* qui ont observé un ΔT croissant lorsque la température du four augmente en l'absence de platine alors qu'en présence de platine (utilisé pour collecter le courant), ΔT diminue lorsque la température du four augmente [80][81]. Ils remarquent également que ΔT est plus important pour un R_{mix} proche de la combustion totale comparé à un R_{mix} correspondant à la combustion partielle. Cela est cohérent vis-à-vis de l'enthalpie de la combustion totale qui est inférieure à l'enthalpie de la combustion partielle.

2.2.4.4. Influence de la géométrie de la pile

La configuration monochambre permet des géométries de piles innovantes par rapport aux piles conventionnelles : électrodes coplanaires [61], électrodes à angle droit [82] ou pile entièrement poreuse traversée par un flux de gaz [83]. Hibino *et al.* ont comparé une pile à électrodes coplanaires avec une pile à électrodes de part et d'autre de l'électrolyte [51]. Ils ont montré une augmentation des performances lorsque l'écart entre l'anode et la cathode diminue ce qui diminue en effet la distance à parcourir pour les ions oxygène. Une meilleure densité de puissance est obtenue dans le cas d'une pile à électrodes en face opposée avec un électrolyte d'épaisseur 0,3 mm comparée à une pile à électrodes coplanaires avec un écart de 1mm. L'équipe de Napporn a beaucoup étudié la géométrie coplaire notamment avec des électrodes inter-digitées où l'écart entre les électrodes est minimisé [84][85][61]. Néanmoins, les densités de puissance obtenues pour cette géométrie sont généralement basses [7] avec une valeur maximale de 245 mW.cm^{-2} obtenue grâce à un ajout de catalyseur à l'anode [46].

Un autre aspect géométrique concernant l'arrivée du flux de gaz par rapport à la pile a été étudié. En effet, il y a trois configurations possibles : la première où les deux électrodes voient le flux en même temps, la deuxième où la cathode voit le flux en premier et la troisième où l'anode voit le flux en premier (Figure 1-22). D'après Napporn *et al.* [69] et Jacobson *et al.* [42], la configuration où la cathode voit le flux de gaz en premier est préférable. Cependant, pour un enchaînement de plusieurs piles, appelé « stack », les résultats obtenus par l'équipe de Napporn montrent que la configuration où les deux électrodes voient le gaz en même temps est préférable.

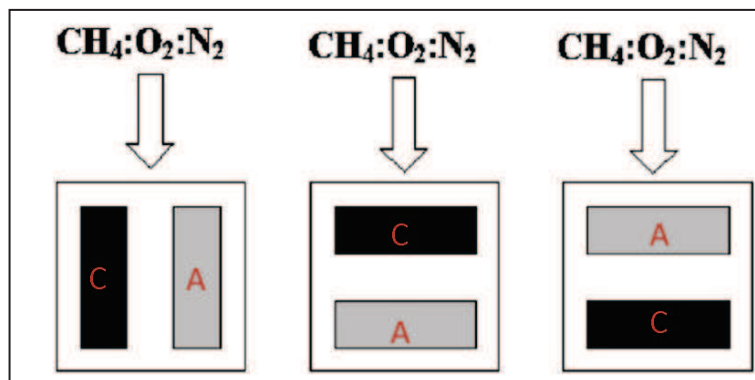


Figure 1-22 : Différentes configurations possibles de la cathode (C) et de l'anode (A) par rapport au flux de gaz [69]

2.2.4.5. Influence du débit total

Le débit total a lui aussi une influence sur les performances de la pile. Morales *et al.* ont montré que l'augmentation du débit augmente la densité de puissance obtenue (Figure 1-23) [78]. Un débit trop important limite néanmoins le taux d'utilisation du combustible comme l'ont montré Akhtar *et al.* [45].

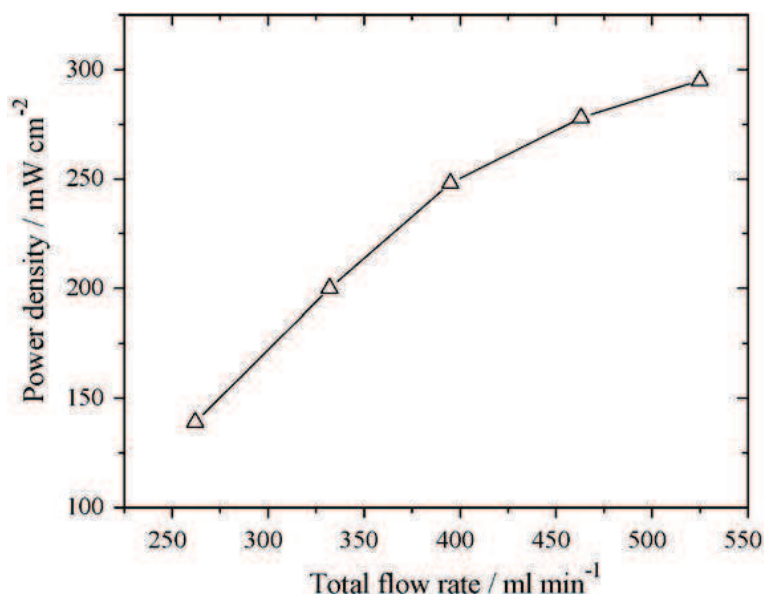


Figure 1-23 : Influence du débit total sur la densité de puissance obtenue pour une tension de 0,4V pour un R_{mix} constant de 0,9 pour une température de four fixée à 740°C [78]

2.2.4.6. Influence du rapport surfacique cathode/ anode

Un dernier paramètre rarement mentionné dans la littérature peut influencer les performances d'une pile SOFC en général, il s'agit du rapport surfacique cathode/ anode (r). En effet, la densité de puissance surfacique mentionnée dans la plupart des articles sur les piles à combustible est calculée par rapport à la surface de la cathode sans vraiment préciser la surface de l'anode. Or Chung *et al.* ont montré une influence du rapport surfacique cathode/ anode pour des piles conventionnelles de type anode support : les meilleures densités de puissance sont obtenues pour un r faible c'est-à-dire une petite cathode avec une grande anode (Figure 1-24a) [86]. Jasinski *et al.*

ont également remarqué ce phénomène dans le cas d'une pile monochambre [60] (Figure 1-24b). Il semble donc que la réaction globale de la pile n'est pas limitée par la cathode. De plus, grâce à un électrolyte de faible épaisseur, les lignes de champs électrique entre l'anode et la cathode ne sont pas limitées à la surface de la cathode, elles s'étendent au-delà des limites géométriques de la cathode avec néanmoins une distance plus importante à parcourir au niveau de l'électrolyte (Figure 1-25).

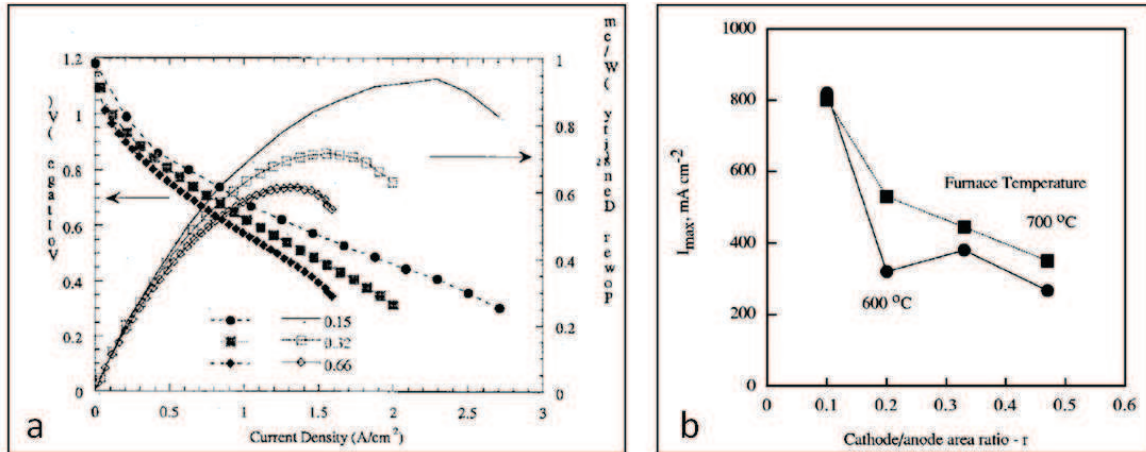


Figure 1-24 : Influence du rapport surfacique cathode/ anode sur la densité de puissance d'une pile conventionnelle (a) [86] et d'une pile monochambre (b) [60]

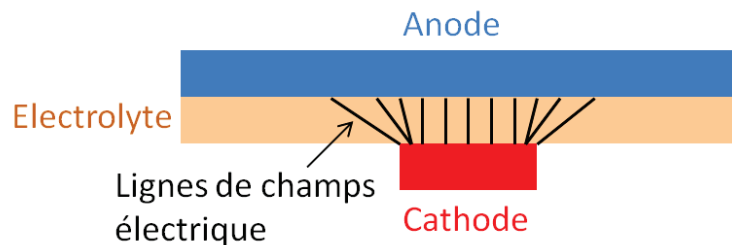


Figure 1-25 : Schéma des lignes de champs électrique entre l'anode et la cathode dans le cas d'un électrolyte de faible épaisseur

Il est également notable que la puissance totale de la pile, sans la rapporter à la surface de la cathode diminue lorsque r diminue. En effet, si les densités de puissance maximales obtenues par Chung *et al.* sont ramenées en watt pour une anode de 1 cm², la puissance maximale diminue lorsque r diminue (Figure 1-26). Pour se placer dans le cadre visant une application réelle sous forme de « stack » par exemple, l'objectif étant

de fournir le maximum de puissance, le rapport surfacique cathode/ anode doit donc être proche de 1.

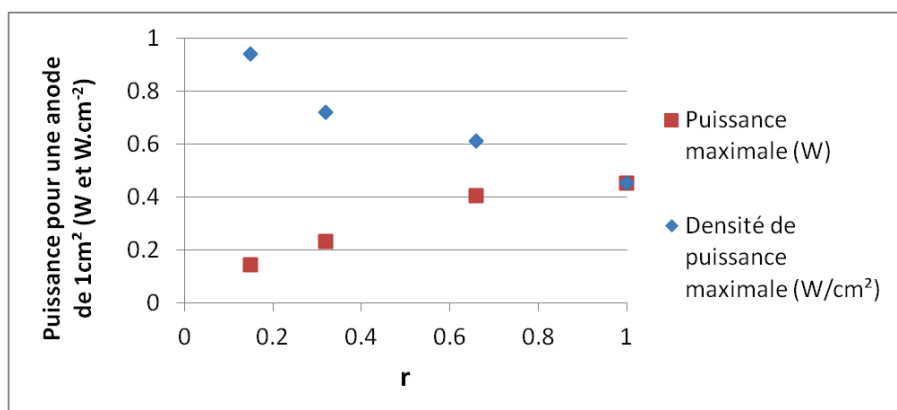


Figure 1-26 : Puissance maximale et densité de puissance maximale obtenues par Chung *et al.* pour une anode ramenée à une surface de 1 cm² en fonction de r

Dans la littérature des piles monochambres, ce rapport r n'est pas vraiment pris en compte. Parmi les meilleures densités de puissance reportées, certaines ont été obtenues avec une pile anode support dont le rapport r est souvent inférieur à 0,5. Les densités de puissance et les surfaces des électrodes reportées dans les publications de Suzuki *et al.* [48], Haile *et al.* [58] et Shao *et al.* [4] sont résumées dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Surface de l'anode, de la cathode et rapport surfacique cathode/ anode (r) pour les piles monochambres présentant les meilleures performances de la littérature

Equipe de recherche et densité de puissance obtenue	Surface de l'anode (cm ²)	Surface de la cathode (cm ²)	Rapport r
Suzuki : 660 mW.cm ⁻²	0,48	0,18	0,37
Haile : 760 mW.cm ⁻²	1,39	0,71	0,51
Shao : 1500 mW.cm ⁻²	2,01	0,48	0,24

3. Résultats remarquables de piles monochambres

De nos jours, les performances des piles monochambres n'égale pas celles des piles conventionnelles mais des progrès significatifs sont encourageants pour la poursuite du développement de ce type de pile. Les meilleures densités de puissance obtenues par différents groupes de recherche sont de 644 mW.cm^{-2} [56], de 660 mW.cm^{-2} [48], de 760 mW.cm^{-2} [58] et de 1500 mW.cm^{-2} [4].

L'amélioration des performances a été possible grâce aux nombreuses études portant sur le fonctionnement de ces piles monochambres. La meilleure densité de puissance reportée à ce jour est de 1500 mW.cm^{-2} . Ce résultat a été obtenu pour une pile de type anode support constituée d'une anode Ni/YSZ, d'une cathode BSCF/CSO et d'un électrolyte bicouche avec une couche d'YSZ de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur du côté de l'anode et une couche de CSO de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur du côté de la cathode. Le matériau de cathode BSCF a été choisi en raison de sa faible activité catalytique vis-à-vis de la combustion des hydrocarbures et de sa faible résistance de polarisation. Une telle densité de puissance a été obtenue à 700°C pour un mélange constitué uniquement de méthane et d'oxygène pour un R_{mix} égal à 2. Il aurait été intéressant que ce groupe de recherche étudie la stabilité de cette densité de puissance dans le temps compte tenu d'une possible dégradation de la cathode BSCF.

Une des particularités de la pile monochambre est qu'elle peut utiliser différents hydrocarbures et utiliser l'effet exothermique des réactions de combustion de ces hydrocarbures. Cela a permis de pouvoir abaisser fortement la température de fonctionnement de la pile.

L'équipe d'Hibino a montré que l'élévation de température est obtenue à partir d'une température limite et que cette température limite dépend du combustible utilisé : elle est d'autant plus faible que l'alcane utilisé est lourd [54]. Un chauffage externe d'au moins 200°C est cependant nécessaire pour faire fonctionner une pile de type électrolyte support (CSO) avec une anode constituée de 70% en masse de nickel et de 30% en masse de CSO et avec une cathode de SSC.

L'équipe de Shao a travaillé dans l'optique de diminuer la température en optimisant la pile [87]. Il a utilisé une pile de type anode support, avec un électrolyte en CSO, une anode Ni/CSO avec un rapport massique 60/40 et une cathode de BSCF. En utilisant du propane et en ajoutant un catalyseur à base de ruthénium à l'anode, il a montré qu'une température de pile d'environ 500°C peut être obtenue à température ambiante. Une montée en température est préalablement nécessaire car l'exothermicité est observée à partir d'une température de four de 311°C dans ce cas (Figure 1-27). La meilleure densité de puissance obtenue pour cette pile est d'environ 250 mW.cm⁻² pour un rapport C₃H₈/O₂=4/9 et un débit de propane à 40 ml.min⁻¹ ce qui est un résultat remarquable pour une pile SOFC sans apport de chaleur externe.

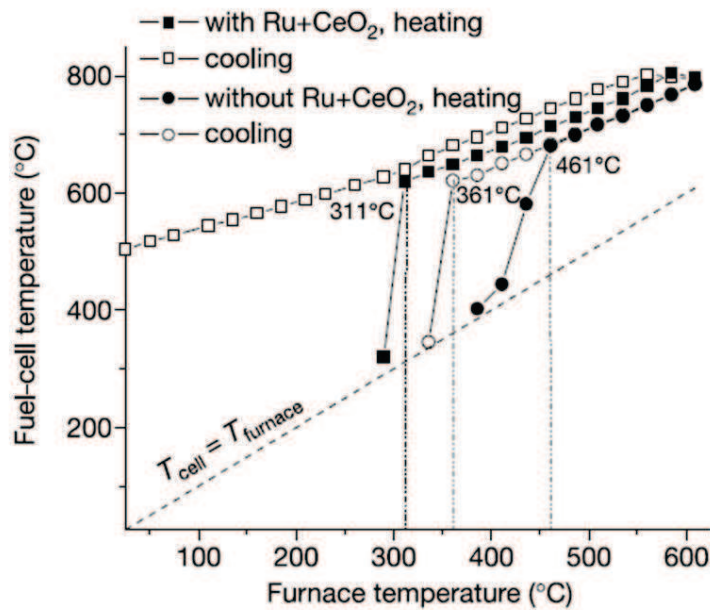


Figure 1-27 : Température de pile avec ou sans catalyseur en fonction de la température du four pour l'étape de chauffage (en noir) et de refroidissement (en blanc)

4. Conclusion de l'étude bibliographique

La pile à combustible à oxyde solide de type monochambre est une alternative aux piles conventionnelles car elle permet de s'affranchir de la contrainte d'étanchéité entre deux compartiments et autorise un reformage direct des hydrocarbures au niveau de la

pile. Cette nouvelle géométrie propose en effet des contraintes moins lourdes en termes de densification de l'électrolyte sans avoir besoin de joints étanches séparant deux compartiments. Le reformage des hydrocarbures est facilité par la présence d'oxygène limitant ainsi un possible dépôt de carbone. Cette géométrie implique une plus grande simplicité de mise en œuvre mais amène une plus grande complexité au niveau de son fonctionnement ce qui soulève de nouvelles problématiques. Cette étude bibliographique des piles à combustible monochambres a permis d'identifier un certain nombre de ces problématiques.

Parmi elles se trouve la sélectivité des électrodes. En effet, le principe de fonctionnement de la pile monochambre est basé sur une anode qui catalyse les réactions de combustion partielle et d'électro-oxydation de l'hydrogène et sur une cathode qui catalyse la réaction d'électro-réduction de l'oxygène sans catalyser les réactions de combustion. Cette différence d'activité catalytique entre l'anode et la cathode provoque une différence de pression partielle d'oxygène qui va elle-même déterminer la valeur de la tension en circuit ouvert de la pile. Cependant, cette sélectivité n'est souvent pas idéale, il est donc nécessaire de trouver les matériaux les plus adaptés.

A cela s'ajoute la stabilité des matériaux qui joue un rôle important pour la durée de vie d'une pile monochambre. Les éléments de la pile doivent être stables dans un même mélange hydrocarbure/oxygène. Il faut donc adapter les matériaux et les conditions de fonctionnement de manière à éviter la dégradation de chaque élément pouvant amener à une diminution des performances de la pile.

En ce qui concerne l'anode, le nickel est le matériau le plus utilisé car il offre le meilleur rapport qualité/prix pour la conversion des hydrocarbures en hydrogène. L'ajout de métaux nobles dans une anode est toutefois possible pour augmenter son pouvoir catalytique et également pour stabiliser le nickel à l'état métallique.

Concernant la cathode, le matériau « idéal » n'apparaît pas clairement dans la littérature. En effet, les matériaux qui ont la plus faible activité catalytique vis-à-vis des hydrocarbures sont des matériaux qui se dégradent en conditions monochambres. Un compromis semble donc nécessaire entre une activité catalytique suffisamment faible vis-à-vis des alcanes et une stabilité suffisante.

Les conditions de fonctionnement comme la température, le rapport hydrocarbure/ oxygène et le débit de gaz ont une influence sur les performances de la pile. En outre, ces paramètres sont influencés par la géométrie globale du système. L'étude de ces paramètres est donc incontournable pour optimiser les performances d'une pile monochambre.

Enfin, le système monochambre autorise plusieurs géométries de pile. Il est donc nécessaire d'optimiser cette géométrie afin d'améliorer les performances de la pile. La géométrie anode support est la géométrie la plus adaptée pour l'amélioration des performances.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes expérimentales

1. Matériaux utilisés pour la réalisation de pile

Pour cette thèse, les matériaux utilisés sont sous forme de poudre et sont d'origine commerciale. Ces poudres ont été caractérisées afin de compléter les propriétés données par le fournisseur. Certaines des poudres utilisées dans le présent travail ont déjà été mises en œuvre lors des thèses de G. Gadacz et de S. Udriou ; les résultats de leurs caractérisations seront repris ici.

1.1. Matériau d'électrolyte

Le matériau d'électrolyte sélectionné est la cérine gadolinée $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO) compte tenu de sa bonne conductivité ionique [14]. Ce matériau a été acheté sous forme de poudre à la société Fuel Cell MaterialsTM. Le fournisseur donne une taille de particule moyenne entre 0,3 et 0,5 μm avec une surface spécifique comprise entre 5 et 8 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, mais ne donne pas d'indication sur la pureté de la poudre. Les caractérisations de cette poudre ont été effectuées lors des thèses précédentes [2][3] notamment par diffraction des rayons X, par la méthode Brumauer, Emmett et Teller (BET), par granulométrie laser et par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques seront expliquées plus en détail dans la partie méthodes expérimentales de ce chapitre (§3). Les principales caractéristiques de la poudre de CGO présentées ici seront donc issues de ces 2 thèses.

La poudre de CGO a été analysée par diffraction des rayons X (DRX) afin de vérifier son état cristallin et également de vérifier la présence possible de phases parasites. Le diffractogramme (Figure 2-1) indique que CGO cristallise en phase

cubique. Aucune phase parasite n'a été détectée par DRX. Les diffractogrammes permettent de mesurer les paramètres de maille du matériau étudié ce qui permet de connaître le volume d'une maille. En connaissant le nombre et la nature des atomes d'une maille il est possible de mesurer la masse volumique du matériau. En ce qui concerne CGO, la masse volumique théorique donnée par la fiche ICDD 01-075-0161 est de $7,22 \text{ g.cm}^{-3}$.

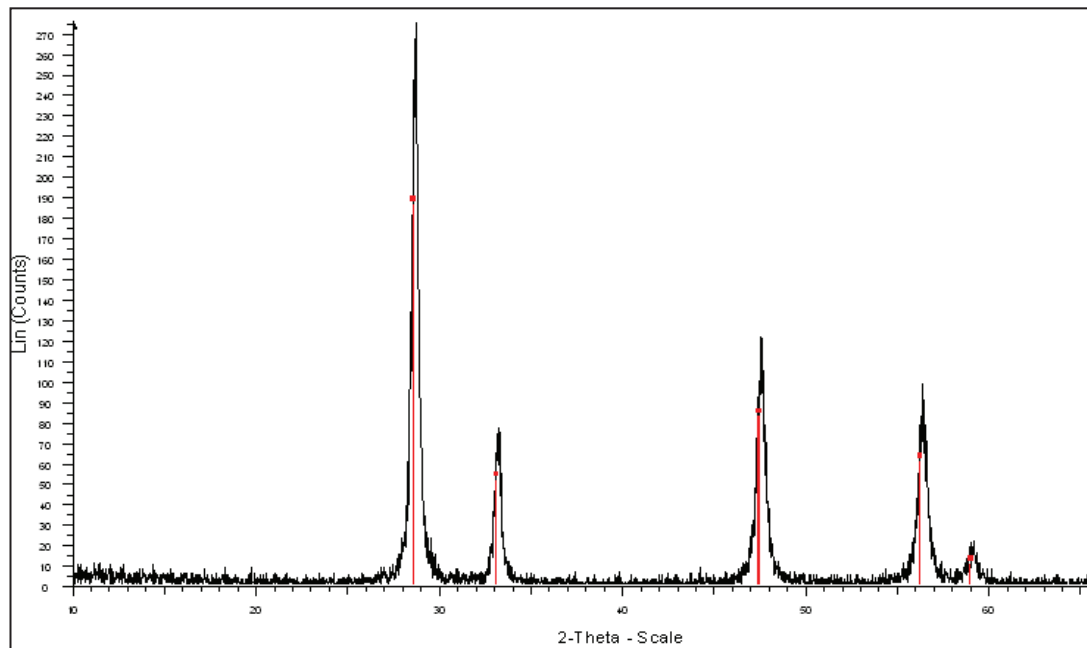


Figure 2-1 : Diffractogramme de la poudre de CGO [2]

Compte tenu de la forte agglomération de la poudre de CGO brute, un tamisage à $100\mu\text{m}$ a préalablement été effectué pour les observations MEB et les mesures granulométriques. La poudre a été observée au MEB au niveau de particules non agglomérées ayant une taille allant jusqu'à $10\mu\text{m}$ (Figure 2-2). Une mesure plus précise de la taille des particules a été effectuée par granulométrie laser avec d'abord une mesure sans ultrasons puis avec ultrasons (Figure 2-3). Cette analyse montre que la poudre brute est constituée de particules de taille comprise entre $0,1$ et $100\mu\text{m}$ avec une majorité de particules d'environ $10\mu\text{m}$. La mesure après vibration ultrasonique indique que les particules de quelques dizaines de micromètre sont des agglomérats qui se sont cassés suite aux ultrasons et que ces agglomérats semblent être constitués de particules d'environ $0,9\mu\text{m}$.

Enfin, une mesure de surface spécifique de la poudre par BET a donnée une valeur de $8,6\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

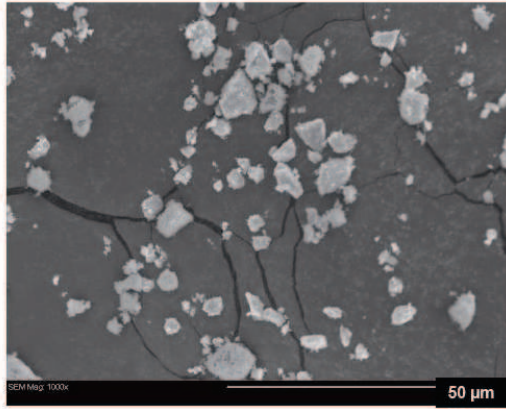


Figure 2-2 : Micrographie de la poudre de CGO [3]

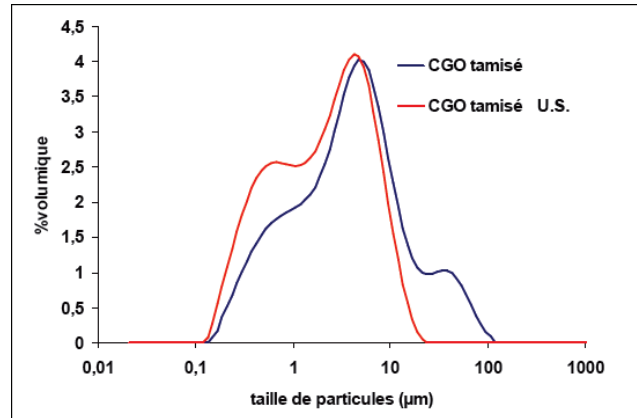


Figure 2-3 : granulométrie laser de la poudre de CGO tamisée et après ultrasons [3]

1.2. Matériaux de cathode

Les matériaux de cathode sélectionnés pour ces travaux sont LSM, SSC, BSCF et LSCF et ont été obtenus auprès de Saint GobainTM pour LSM, de Fuel Cell MaterialsTM pour SSC et LSCF, et auprès de Marion TechnologiesTM concernant BSCF.

La poudre de LSM a été caractérisée par le fournisseur Sain GobainTM, les caractérisations des poudres de SSC et de LSCF, ont été effectuées lors des travaux précédents et la poudre de BSCF a été caractérisée à Dijon au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne pour la partie DRX et imagerie au MEB et à l'Ecole des Mines pour la partie granulométrie et surface spécifique.

1.2.1. Poudre de LSM

La poudre de LSM a pour formule chimique $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, les impuretés ont été évaluées par spectrométrie de fluorescence X et sont répertoriées dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Nature et taux des impuretés de la poudre de LSM (en ppm)

Zr	Si	Al	Ca	Fe	Na	Ba	Ti	C	S
1115	260	850	305	580	240	545	25	910	20

Le diffractogramme de la poudre, effectué par le fournisseur, indique que la poudre cristallise en système monoclinique et que les pics correspondent à la fiche ICDD de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ 00-040-1100 (Figure 2-4). Cependant, cette fiche ICDD n'est plus valable et il est plus juste de dire que LSM cristallise selon le système rhomboédrique d'après la fiche ICDD 00-53-0058.

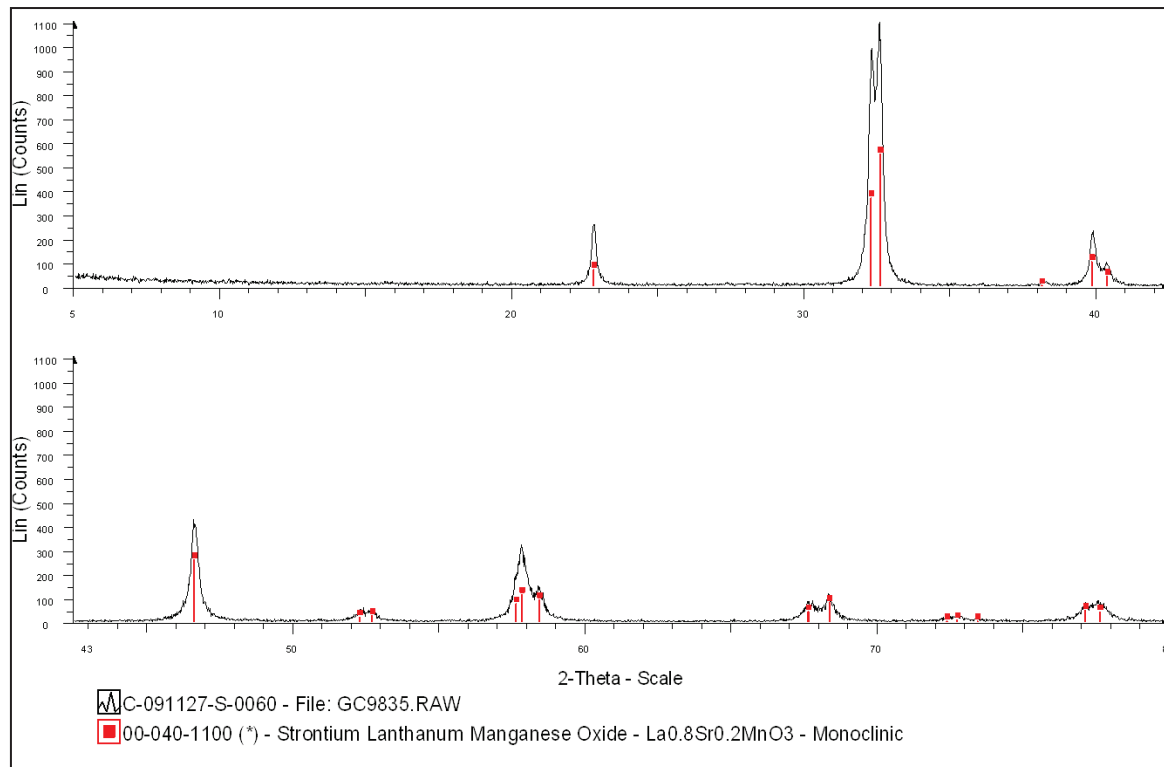


Figure 2-4 : Diffractogrammes de la poudre de LSM pour 2θ compris entre 5° et 43° en haut et entre 43° et 80° en bas

La mesure par granulométrie laser donne un diamètre moyen de $0,66\mu\text{m}$ ce qui est en accord avec les observations au MEB (Figure 2-5). La mesure de surface spécifique donne une valeur de $7,8\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

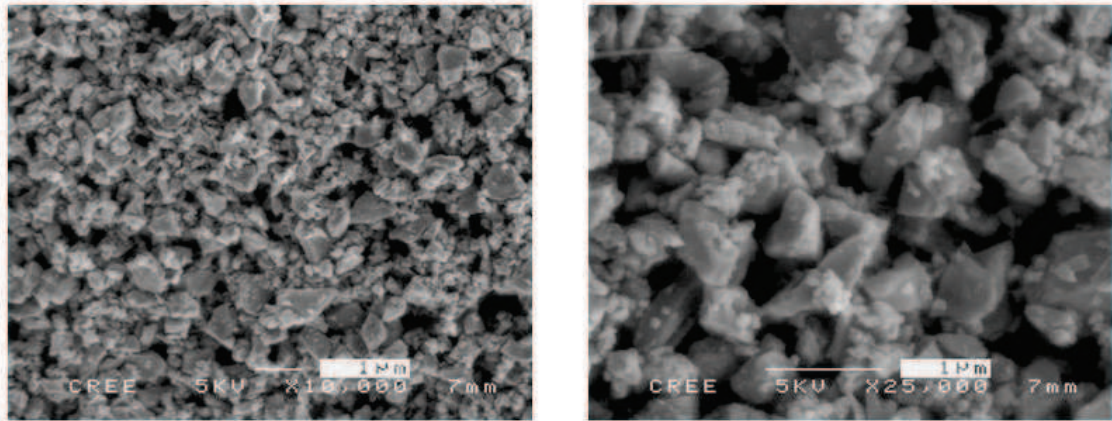


Figure 2-5 : Micrographies de la poudre de LSM

1.2.2. Poudre de SSC

La poudre de SSC a pour formule chimique $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ et le fournisseur n'a pas mentionné les taux d'impureté. Le diffractogramme de la poudre indique qu'elle cristallise en système orthorhombique et que les pics correspondent à la fiche ICDD de $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 00-053-0112 (Figure 2-6).

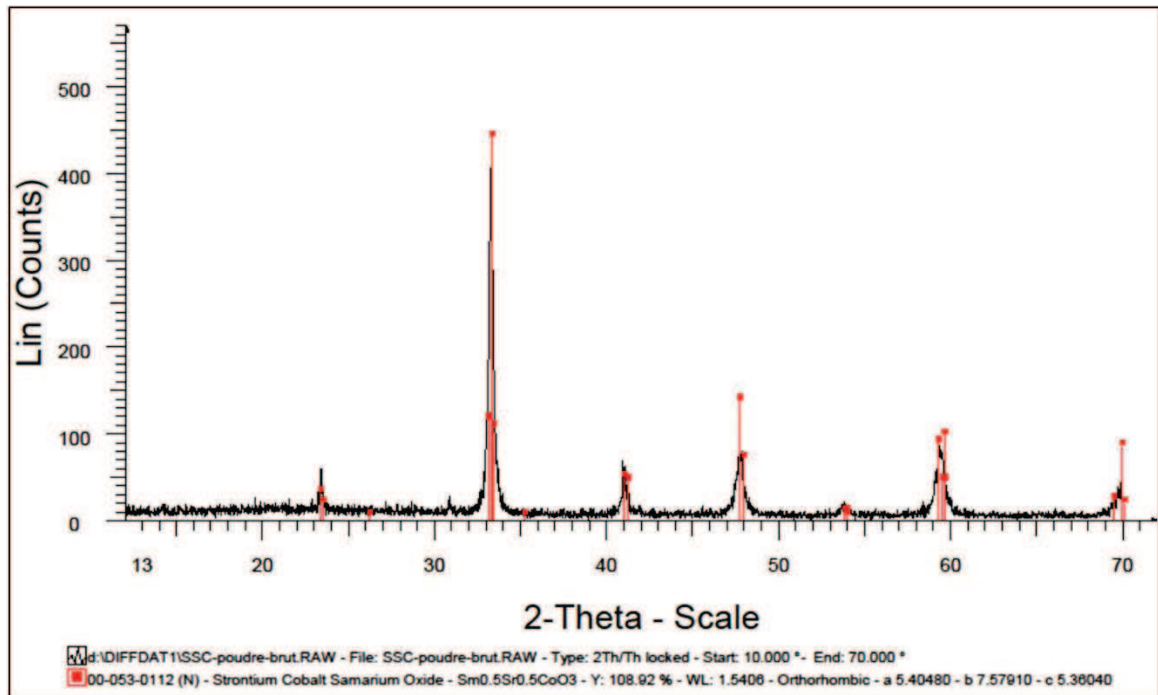


Figure 2-6 : Diffractogramme de la poudre de SSC

Les mesures granulométriques montrent que la poudre est formée d'agglomérats d'environ 50 μm (Figure 2-7) qui se cassent sous ultrason. Les particules qui constituent ces agglomérats ont une taille centrée sur 1 μm et 0,1 μm (Figure 2-8). La poudre de SSC a une surface spécifique de 9,7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

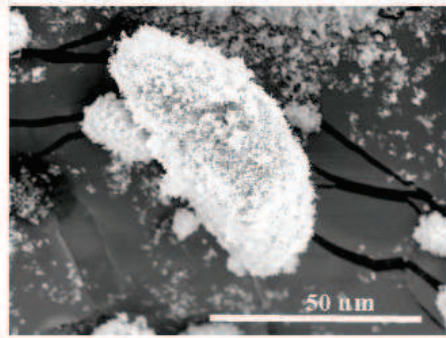


Figure 2-7 : Micrographie de la poudre de SSC brute (échelle de 50 μm) [2]

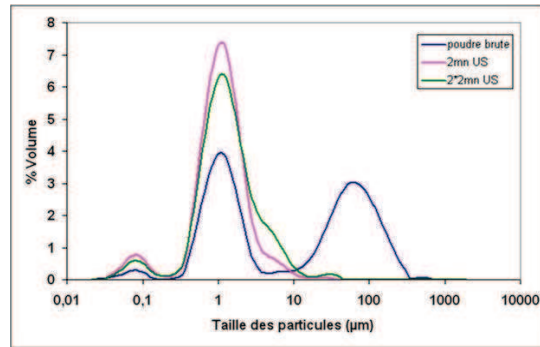


Figure 2-8 : Granulométrie de la poudre SSC [2]

1.2.3. Poudre de LSCF

La poudre de LSCF ayant pour formule $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ a été caractérisée par Sema Aydin lors de son stage de fin d'étude au niveau de la granulométrie et de l'observation de la poudre au MEB. L'analyse par DRX indique que la poudre de LSCF cristallise en système rhomboédrique selon la fiche ICDD 00-049-0284 (Figure 2-9). Cette fiche ICDD ne correspond pas exactement à la composition de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ce qui peut être à l'origine du léger décalage observé sur le diffractogramme. Le fournisseur ne mentionne pas le taux d'impureté de la poudre.

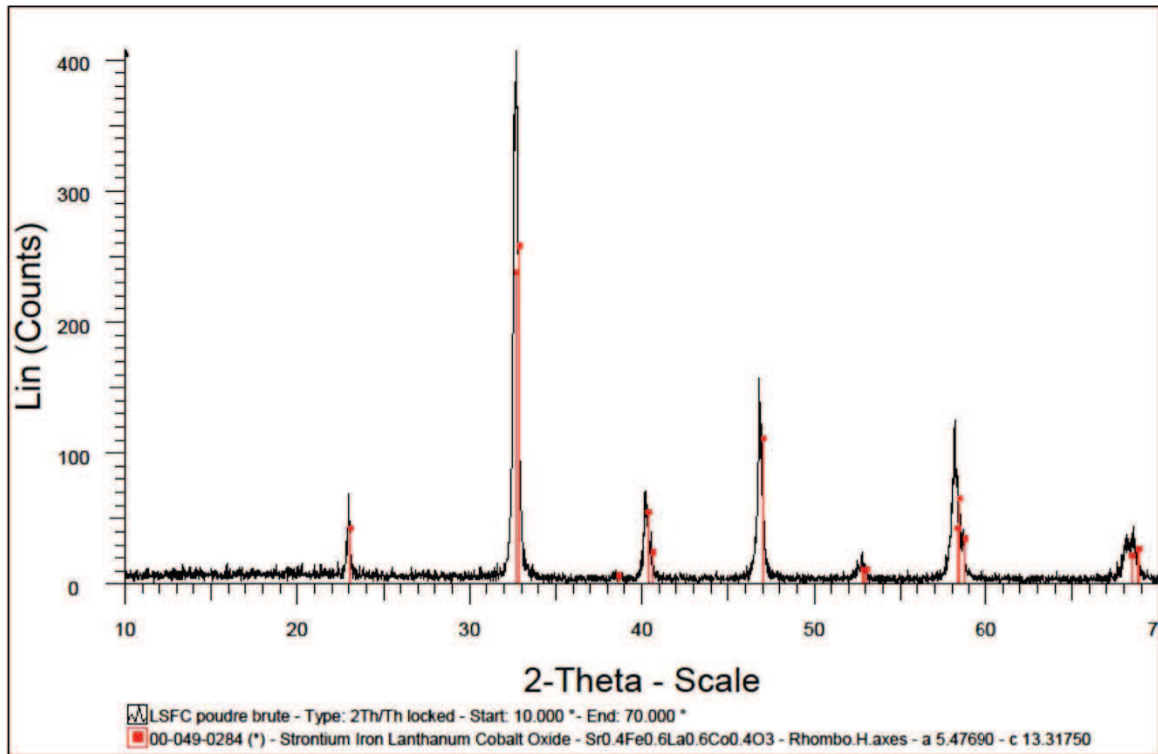


Figure 2-9 : Diffractogramme de la poudre de LSCF

Les mesures granulométriques montrent une taille de particules centrée sur $2\mu\text{m}$ avec des agglomérats de quelques dizaines de micromètre. L'observation au MEB est en accord avec les mesures granulométriques. La poudre de LSCF a une surface spécifique de $3,9\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

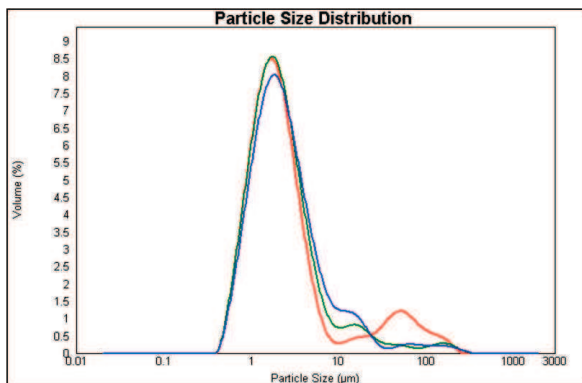


Figure 2-10 : Granulométrie de la poudre de LSCF

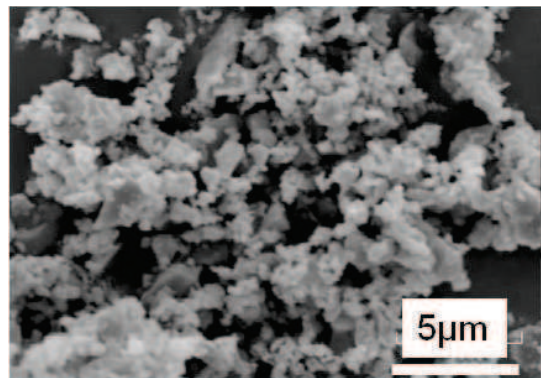


Figure 2-11 : Micrographie de la poudre de LSCF

1.2.4. Poudre de BSCF

La poudre de BSCF a pour formule $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ et son diffractogramme est présenté sur la Figure 2-12. Les pics de diffraction correspondent à ceux de la fiche ICDD de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ 00-053-0563 correspondant à une structure cubique. Un léger décalage des raies de diffractions par rapport à la fiche ICDD est observé. Le fournisseur n'a pas donné d'information concernant la pureté de la poudre mais aucune phase parasite n'a été détectée par DRX.

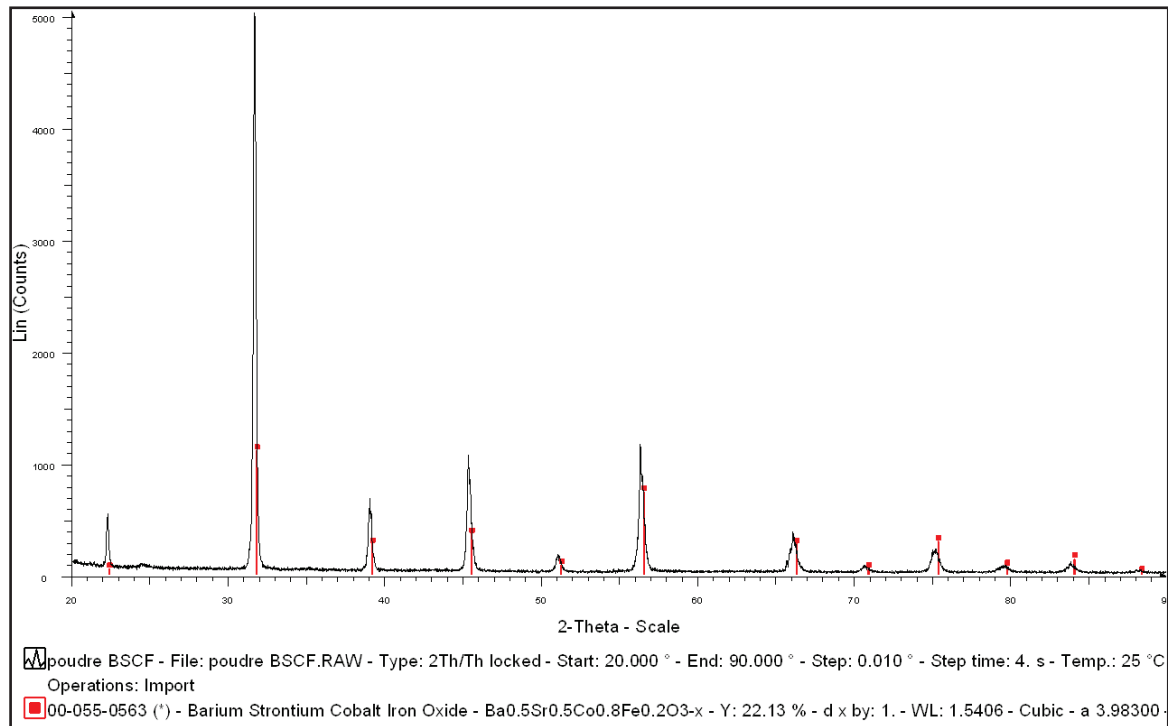


Figure 2-12 : Diffractogramme de la poudre de BSCF

La mesure granulométrique indique une large distribution de taille entre $1\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$ avec une taille de particule centrée sur une valeur de $8\mu\text{m}$ (Figure 2-13) en accord avec la taille moyenne mentionnée par le fournisseur de $7,6\mu\text{m}$. Après un passage aux ultrasons, la dispersion de taille ne change pas beaucoup ce qui indique que la poudre est très peu agglomérée.

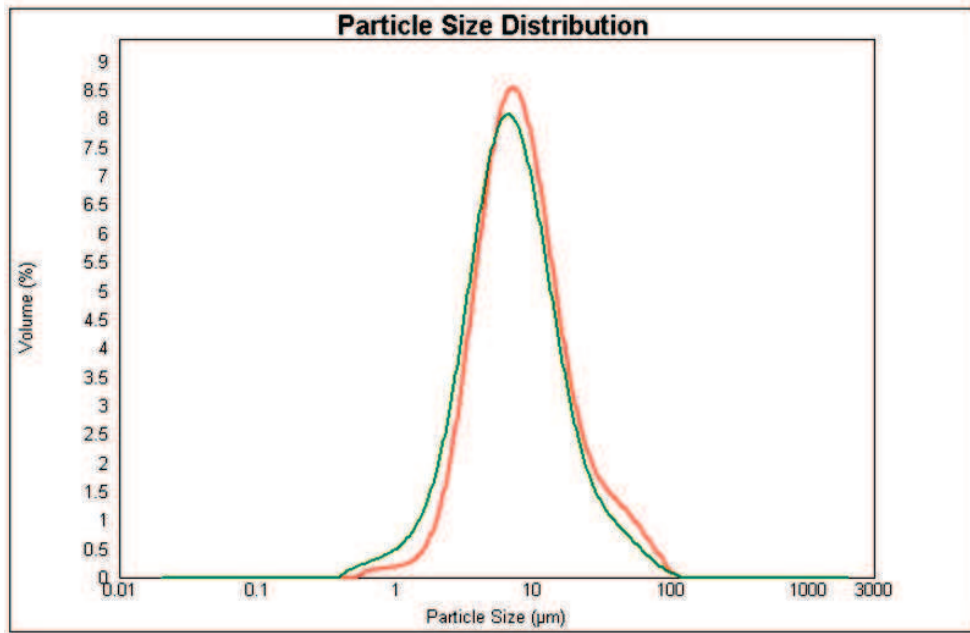


Figure 2-13 : Granulométrie de la poudre BSCF sans ultrason en rouge et avec ultrasons en vert

Ces analyses sont confirmées par l'observation des particules au MEB (Figure 2-14) et les particules d'une dizaine de micromètres ne sont pas des agglomérats. La surface spécifique de cette poudre est de $0,9\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

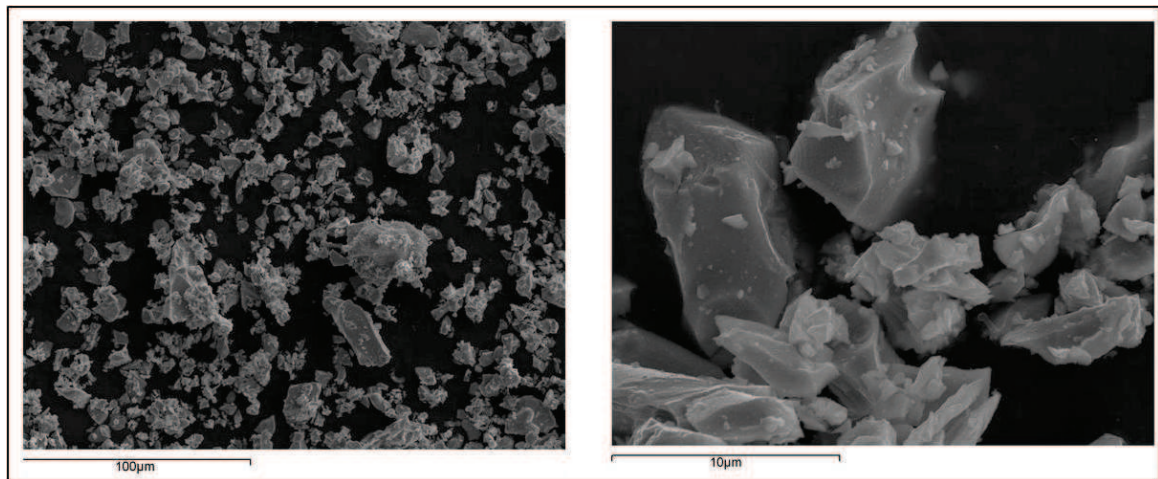


Figure 2-14 : Micrographie de la poudre BSCF pour deux grossissements différents

Pour les piles à combustible réalisées au laboratoire, la mise en forme de la cathode se fait par sérigraphie. Idéalement, la poudre qui sert à réaliser l'encre de sérigraphie doit être constituée de particules ayant une taille proche de $1\mu\text{m}$. Etant donné que les particules de BSCF sont assez éloignées de cette valeur par rapport aux autres poudres

de cathode, une étape de broyage a été effectuée sur la poudre de BSCF. Un broyage planétaire de 2 heures dans des jarres en alumine a tout d'abord été effectué ce qui a permis de casser seulement les plus grosses particules. Un broyage de 8 heures a finalement été retenu pour avoir une taille de particule de $4\mu\text{m}$ en moyenne (Figure 2-15).

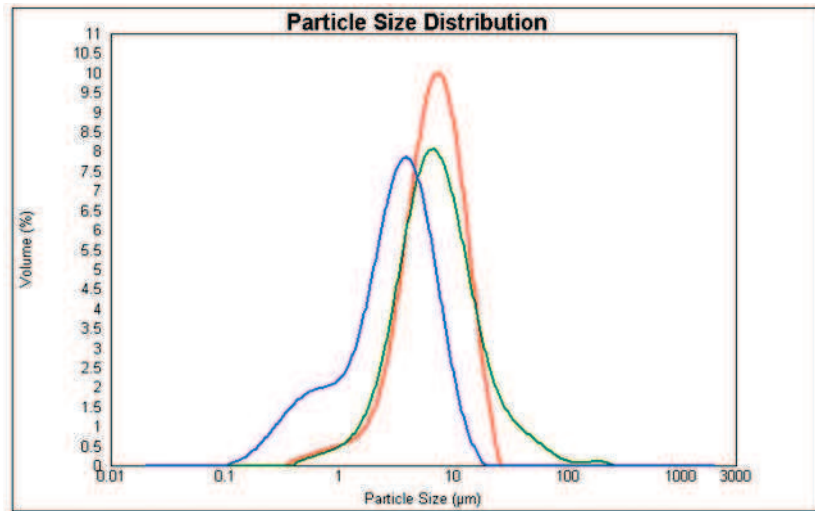


Figure 2-15 : Granulométrie de la poudre BSCF initiale en vert, broyée 2h en rouge et broyée 8h en bleu

Ces mesures granulométriques ont été confirmées par une observation au MEB (Figure 2-16). La mesure de surface spécifique de la poudre broyée n'a pas été effectuée.

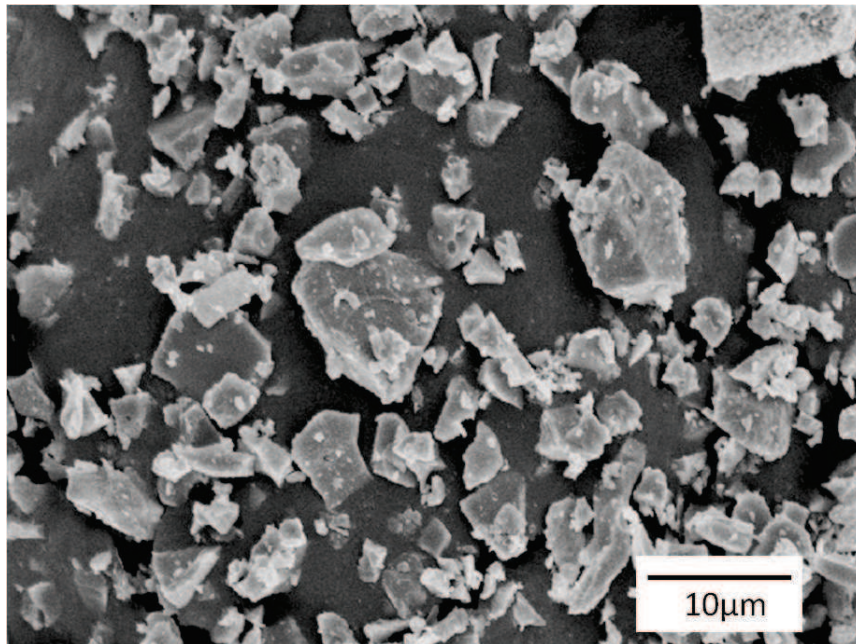


Figure 2-16 : Micrographie de la poudre BSCF après un broyage de 8h

1.3. Matériau d'anode

L'anode choisie pour cette thèse est un cermet composé de nickel et du matériau d'électrolyte CGO. Ce cermet est obtenu par un mélange de poudre de CGO et de poudre de NiO qui sera réduit en nickel métallique. Là encore, les caractérisations de la poudre de NiO ont été effectuées précédemment lors de la thèse de Geoffroy Gadacz. La poudre provient de la société Sigma AldrichTM qui indique une pureté de 99,99% et une masse volumique de $6,67\text{g.cm}^{-3}$.

Le diffractogramme de la poudre de NiO est présenté Figure 2-17 et montre que les pics correspondent à ceux du NiO de la fiche ICDD 00-044-1159 avec une structure rhomboédrique.

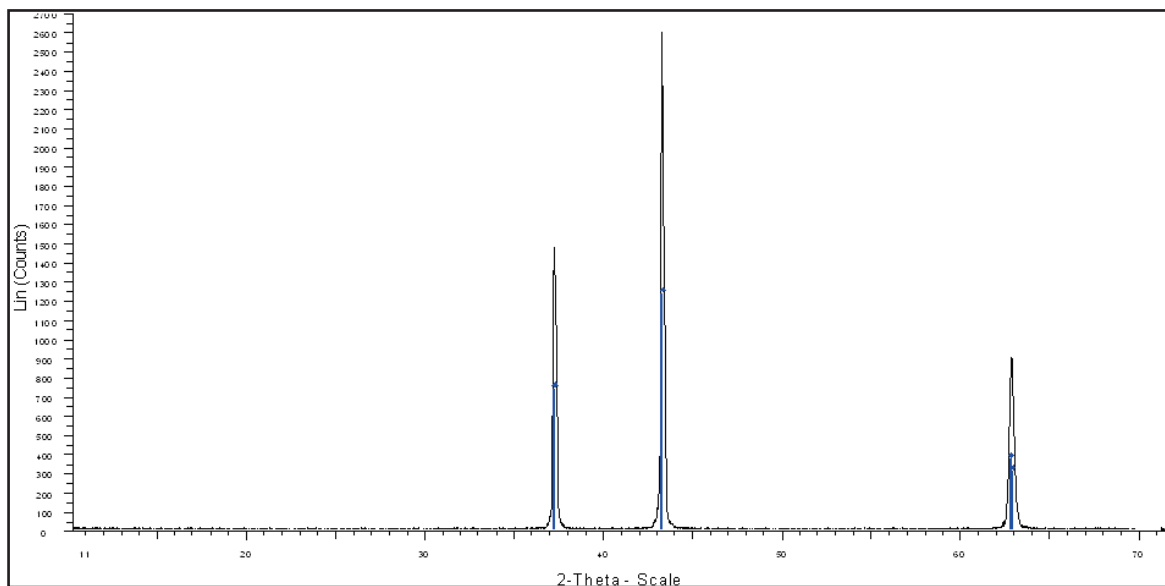


Figure 2-17 : Diffractogramme de la poudre de NiO [3]

L'observation au MEB présente un agglomérat d'environ $10\mu\text{m}$ formé de particules élémentaires proches du micromètre (Figure 2-18). Les mesures granulométriques indiquent que la poudre est effectivement constituée d'agglomérats d'une taille allant de 1mm à une dizaine de micromètres. Ces agglomérats sont eux-mêmes constitués de particules allant de quelques micromètres à environ $0,2\mu\text{m}$ (Figure 2-19). La mesure de surface spécifique de la poudre de NiO donne une valeur de $2,4\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

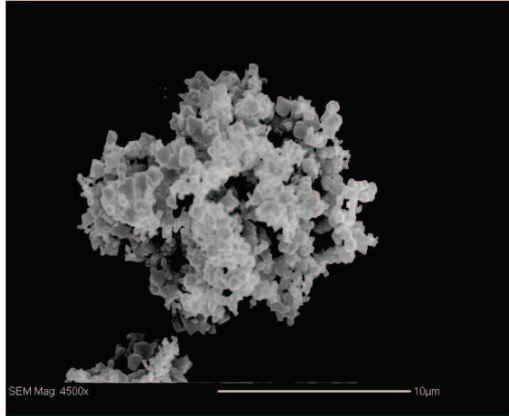


Figure 2-18 : Micrographie de la poudre de NiO [3]

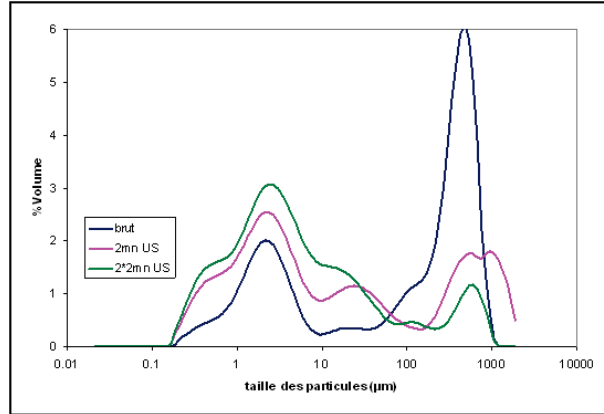


Figure 2-19 : Granulométrie de la poudre de NiO avec et sans ultrason [3]

2. Méthodes de mise en forme

2.1. Broyage planétaire

Le broyage planétaire a été utilisé pour la poudre de BSCF afin de réduire la taille des grains et pour désagglomérer et homogénéiser le mélange de poudre CGO/NiO pour les pastilles d'anode. Le broyeur utilisé est un PM400 de la société Retsch®. Les bols et les billes de broyage sont en alumine (Al_2O_3). 5 à 10 grammes de poudre sont mis dans ces bols avec 3 billes de diamètre 1cm. De l'éthanol est ensuite versé dans les bols pour un broyage en voie humide. La vitesse de rotation est fixée à 200 tours par minute (rpm) et plusieurs temps de broyage ont été testés : 2 heures et 8 heures pour le broyage de BSCF et 5 minutes et 4 heures pour la poudre d'anode. Après séchage de l'éthanol, la poudre est mélangée dans un mortier en agate avant utilisation.

2.2. Sérigraphie

2.2.1. Principe de fonctionnement

La sérigraphie est une technique de dépôt permettant de déposer des couches d'une dizaine de micromètres d'épaisseur de manière reproductible. Cette technique permet de personnaliser la géométrie du dépôt en fonction du motif du masque utilisé. Elle est de plus facilement utilisable pour un procédé industriel. L'appareil de sérigraphie utilisé est un Aurel C890 et le schéma de fonctionnement est présenté Figure 2-20. Pour réaliser l'encre de sérigraphie, de la poudre du matériau à déposer est mélangée avec un liant organique pour former une pâte ainsi qu'avec un solvant afin d'obtenir la viscosité souhaitée. Cette encre est placée sur le masque et la raclette va ensuite permettre à l'encre de passer à travers le motif pour la déposer sur le substrat. Le maillage du motif peut avoir une influence sur la microstructure du dépôt. Deux maillages différents ont été utilisés selon le dépôt souhaité : le premier avec un maillage de 180 mesh, avec un diamètre de fil de $45\mu\text{m}$ et un espace entre les mailles de $100\mu\text{m}$ et le deuxième avec un maillage de 325 mesh, avec un diamètre de fil de $30\mu\text{m}$ et un espace entre les mailles de $50\mu\text{m}$. Le maillage de 325 mesh permet d'obtenir des dépôts moins épais qu'avec le maillage de 180 mesh.

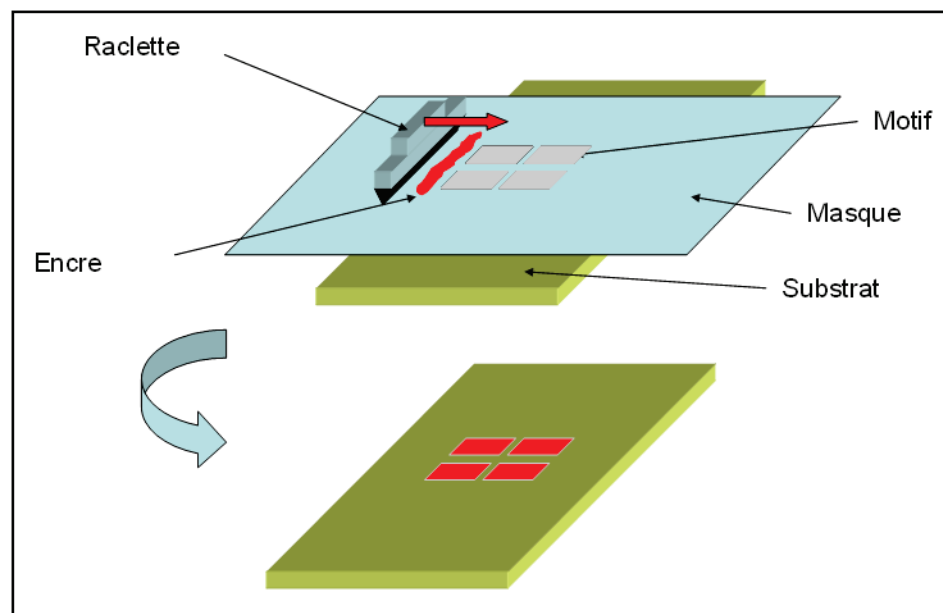


Figure 2-20 : Schéma de principe de la sérigraphie

2.2.2. Composition et recuit des encres

Pour les piles à géométrie électrolyte support, ce sont l'anode et la cathode qui sont déposées par sérigraphie alors que pour la géométrie anode support, ce sont l'électrolyte et la cathode qui sont déposés par sérigraphie. Ainsi, tous les éléments de la pile ont été préparés sous forme d'encre. Ces encres sont ensuite recuites à haute température pour éliminer la partie organique, pour fritter les particules et faire adhérer la couche sérigraphiée avec le substrat.

Pour l'encre de cathode, le mélange de poudre est constitué de 70% en masse du matériau de cathode et de 30% en masse du matériau d'électrolyte. 0,5g de liant organique commercial ESLTM V400 est ajouté pour 1g de poudre ce qui donne un rapport massique poudre/liant de 67/33. Du solvant commercial ESLTM T404 est ensuite ajouté à hauteur de 8 gouttes par gramme de poudre. Les différents taux de solvant seront exprimés en gouttes par gramme de poudre en sachant qu'une goutte de solvant pèse 0,0187g. L'encre ci-dessus sera notée 8 gouttes/g ce qui correspond à 0,15g de solvant par gramme de poudre. L'encre est d'abord grossièrement mélangée à la spatule puis au laminoir tricylindre de type 80E de la société ExaktTM. Ce laminoir permet également de désagglomérer la poudre par un passage successif de la poudre entre les cylindres : l'écart entre les cylindres est diminué entre chaque passage selon le protocole suivant : 100 μ m, 60 μ m, 40 μ m, 20 μ m, 10 μ m puis 5 μ m. Les encres de cathode ont été déposées avec un masque de maillage de 180 mesh. Pour toutes les cathodes, deux dépôts sont effectués, le deuxième dépôt est réalisé après séchage du premier dépôt à 130°C pendant 10 minutes environ afin que le solvant s'évapore.

Le protocole de frittage des couches de cathode dépend du matériau utilisé et a été optimisé lors des travaux de thèse précédents [3][2]. La cathode avec LSM est recuite à 1200°C, les cathodes de LSCF et BSCF sont recuites à 1100°C et la cathode avec SSC est recuite à 950°C. La montée en température est réglée à 10°C par minute et un palier de 2 heures est effectué à la température souhaitée. L'épaisseur des cathodes est comprise entre 20 μ m et 30 μ m. Pour les piles électrolyte support, la cathode est déposée sur toute la surface de l'électrolyte ($\varnothing \sim 19$ mm) alors que pour les piles anode support, la cathode a un diamètre inférieur ($\varnothing \sim 17$ mm) à celui de l'électrolyte afin d'éviter tout court-circuit avec l'anode.

La poudre d'anode utilisée pour réaliser l'encre est un mélange de 60% en masse de la poudre de NiO et de 40% en masse de la poudre de CGO. De même que pour l'encre des cathodes, le liant et le solvant sont ajoutés dans les mêmes proportions et le protocole au laminoir est identique. L'encre d'anode est déposée avec un masque de maillage de 180 mesh. Concernant l'anode, elle doit être suffisamment épaisse pour éviter un phénomène de délamination donc quatre dépôts successifs ont été effectués avec une étape de séchage entre chaque dépôt. L'anode est recuite à 1200°C en suivant la même montée et la même durée de palier que les cathodes. L'épaisseur des anodes après recuit est comprise entre 40µm et 50µm.

Plusieurs techniques de mise en forme existent pour réaliser un électrolyte dense et de faible épaisseur. Concernant les piles monochambres, les techniques courantes sont le « dip-coating » [59], le « spray-coating » [4] et le co-pressage [58]. La technique de la sérigraphie est assez peu répandue pour déposer l'électrolyte d'une pile monochambre, cependant cette technique est utilisée pour des piles conventionnelles et des électrolytes denses ont été obtenus avec des encres à base de CGO 20 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$) [88] et de CSO [89]. En raison de sa simplicité et de l'expérience du laboratoire concernant cette technique, la sérigraphie a été choisie comme méthode pour déposer l'électrolyte.

La composition initiale de l'encre d'électrolyte a été inspirée des encres précédentes avec un rapport massique CGO/liant de 67/33 et un taux identique de solvant. Le protocole au laminoir est également conservé. L'objectif d'une géométrie de pile anode support étant de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, un masque avec un maillage de 325 mesh a été utilisé pour l'électrolyte. Le protocole de recuit est celui qui a été mis au point lors des thèses précédentes pour une pastille de CGO c'est-à-dire 1200°C pendant 6h puis 1350°C pendant 4h avec des montées de 10°C par minute.

Les observations au MEB de cet électrolyte ont montré un électrolyte poreux (Figure 2-21) ce qui est acceptable pour une pile monochambre, contrairement à une pile conventionnelle, mais qui pénalise l'OCV et donc les performances comme l'a montré l'équipe de Suzuki [48]. Une étude a alors été menée afin de diminuer la porosité de l'électrolyte. Plusieurs compositions d'encre ont été testées sur substrat d'alumine. Des taux de solvant de 6, 8, 10, 12 et 14 gouttes par gramme de poudre ont été testés. La température finale de frittage a été augmentée à 1380°C et 1400°C.

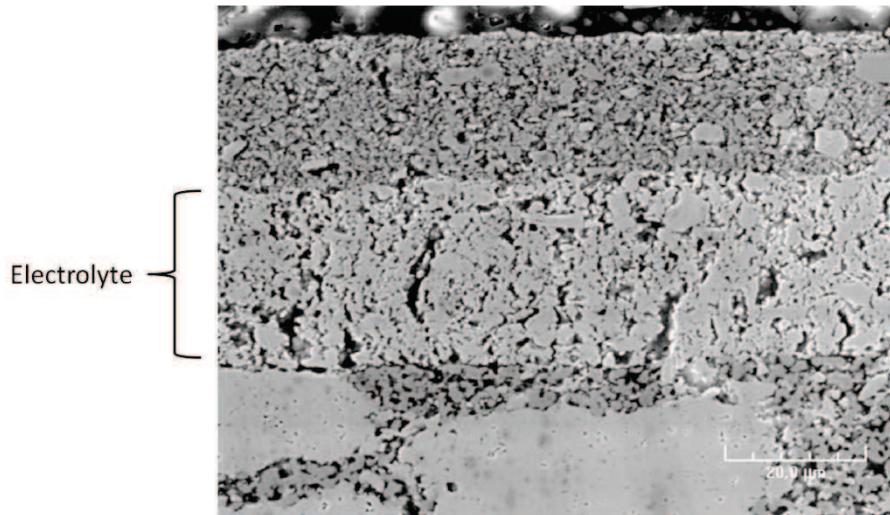


Figure 2-21 : Micrographie de l'électrolyte mis en forme par sérigraphie

Un autre élément de la pile a été ajouté par sérigraphie, il s'agit du collecteur de courant constitué d'une grille d'or déposée sur la cathode. L'encre utilisée est l'encre d'or commerciale 8880-H de la société ESLTM et est recuite à 950°C pendant 2h.

2.3. Pressage uniaxial

Pour la mise en forme de pastilles, une presse uniaxiale de modèle LR50K de la société Lloyd InstrumentsTM est utilisée. La matrice a un diamètre interne de 22 mm et la poudre est pressée à 120 MPa. L'appareil est limité à une force de 50 kN ce qui représente une pression d'environ 130 MPa pour un diamètre de 22 mm.

Pour les pastilles d'électrolyte, la poudre de CGO est préalablement tamisée à 100µm et une épaisseur d'environ 1mm est obtenue avec une masse de poudre de 2g. Une diminution de l'épaisseur de la pastille d'électrolyte s'est avérée impossible car avec moins de poudre, la pastille à crue est trop fragile. La pastille est ensuite recuite selon le protocole établi lors des travaux précédents sur piles électrolyte support : 1200°C pendant 6h puis 1350°C pendant 4h. La pastille est ensuite polie avec des papiers abrasifs 120, 300 puis 600. La pastille a une épaisseur d'environ 1mm et un diamètre d'environ 19mm après recuit.

Pour les pastilles d'anode, le même rapport massique que pour l'encre d'anode est utilisé (NiO/CGO= 60/40 en masse). Une masse de poudre de 1,8g permet d'obtenir

une épaisseur d'environ 1mm. L'anode est recuite de la même manière que pour les couches sérigraphiées d'anode soit 1200°C pendant 2h.

3. Méthodes de caractérisation et techniques de mesures

3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a principalement été utilisée afin de vérifier la structure d'un matériau après avoir été confronté aux conditions d'une pile monochambre. L'appareil utilisé est un D5000 de la société SiemensTM utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda = 0,15418\text{nm}$) à 40kV et 40mA. La plage de mesure a été choisie pour 2θ allant de 10° à 70° .

3.2. Microscopie électronique à balayage

L'appareil utilisé est un Jeol JSM 6400. Les échantillons sont métallisés à l'or avant observation. L'imagerie est réalisée en mode électrons secondaires et l'analyse des éléments est réalisée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).

3.3. Mesure de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET ont été effectuées sous azote avec l'appareil ASAP 2010 de la société MicromeriticsTM.

3.4. Mesure granulométrique

La granulométrie des poudres a été mesurée avec l'appareil Mastersizer 2000 de la société MalvernTM. Les poudres ont été dispersées dans l'éthanol. L'appareil est équipé d'ultrasons afin de casser les agglomérats.

3.5. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour étudier la réduction de l'anode. L'appareil utilisé est une balance thermogravimétrique Mettler ToledoTM couplée à une analyse de calorimétrie différentielle (DSC). La balance mesure la masse de l'échantillon sous écoulement de gaz à la température programmée. Une analyse sous flux de gaz inerte est donc nécessaire pour faire un « blanc » qui sera soustrait de l'analyse finale. Les gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques avec un débit total fixé à 10 L.h⁻¹. Des morceaux de pastille d'anode d'une masse d'environ 100mg sont montés à 700°C sous azote puis le mélange de gaz étudié est envoyé après stabilisation de la température. La masse de l'échantillon et la quantité de chaleur échangée sont mesurées pendant l'expérience.

3.6. Mesure de l'activité catalytique

3.6.1. Dispositif expérimental

Un catalyseur est une substance qui permet d'augmenter la cinétique d'une réaction chimique mais qui n'est ni un réactif, ni un produit de la réaction. Dans le cas d'une pile monochambre, le mélange de gaz méthane/oxygène donne lieu à différentes réactions (cf. § 2.1.1 du chapitre 1); il est donc important de connaître les effets catalytiques des éléments de la pile vis-à-vis de ces réactions. Compte tenu du principe de fonctionnement d'une pile monochambre, il est nécessaire de caractériser l'activité catalytique du nickel afin d'identifier le domaine où est favorisée la réaction de

combustion partielle du méthane et l'activité catalytique des matériaux de cathode afin de sélectionner le matériau qui a l'activité catalytique la plus faible vis-à-vis des réactions possibles impliquant le méthane.

Pour évaluer l'activité catalytique des matériaux, un banc de test consistant en un réacteur tubulaire et un micro-chromatographe (μ GC) a été mis en place pour la thèse de G. Gadacz et est présenté Figure 2-22. Les débits de chaque gaz, contrôlés par des débitmètres massiques de la société Brooks InstrumentTM, sont choisis afin d'obtenir le mélange de gaz souhaité. Les débitmètres sont contrôlés avec le logiciel Labview. Les gaz traversent le lit de poudre à analyser. La température du réacteur est régulée par un four tubulaire. Un thermocouple recouvert d'une gaine en alumine est placé au niveau du lit de poudre afin de mesurer la température réelle de l'échantillon. Le lit de poudre à analyser est supporté par de la laine de quartz qui n'a pas d'activité catalytique. Les gaz passent ensuite dans un condenseur afin d'éliminer la vapeur d'eau créée par les réactions afin de ne pas endommager le micro-chromatographe (μ GC). L'analyse de la phase gazeuse est effectuée par un micro-chromatographe de la société SRA InstrumentsTM. Ce μ GC est composé d'une première colonne à tamis moléculaire (MS5A) permettant de séparer les gaz H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO et d'une deuxième colonne (PoraPlot U) permettant de séparer le CO_2 et des hydrocarbures légers autres que le méthane. Les données sont ensuite analysées grâce au logiciel Soprane.

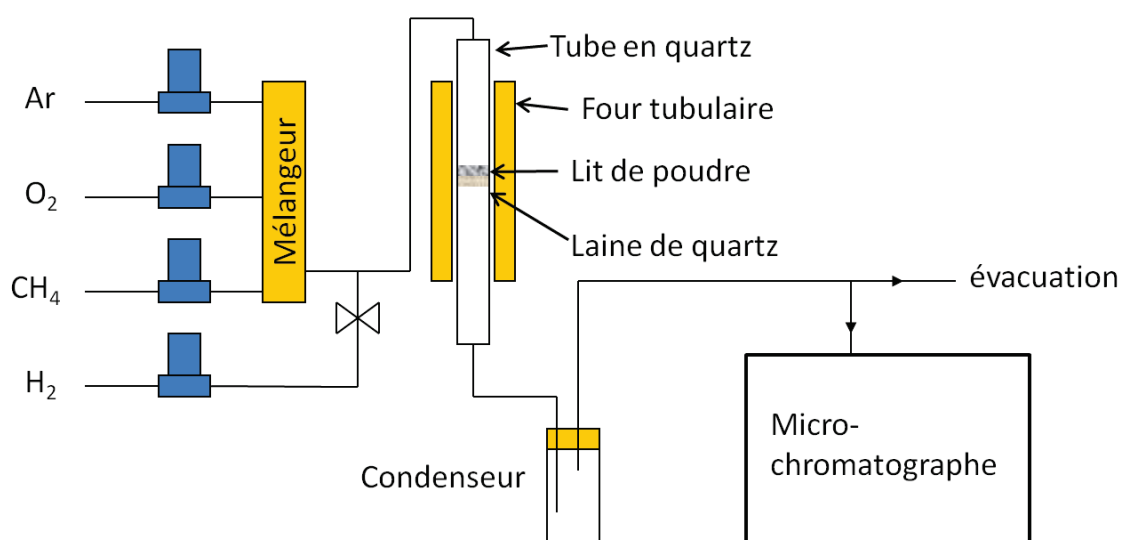


Figure 2-22 Schéma du banc de mesure de catalyse

3.6.2. Calcul de l'activité catalytique

L'activité catalytique (AC) d'un matériau vis-à-vis d'un gaz est calculée comme la vitesse de production ou de consommation de ce gaz qui correspond à une quantité de matière par unité de temps. Afin de comparer l'activité catalytique de différents matériaux, il est nécessaire de prendre en compte une activité catalytique surfacique puisque la catalyse est un phénomène de surface. L'activité catalytique peut donc s'exprimer en $\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Tous les gaz seront considérés comme parfaits et la fraction volumique d'un gaz, mesurée par le μGC , est considérée égale à la fraction molaire de ce gaz. Comme le réseau gazeux possède une évacuation à l'air libre, la pression totale sera considérée comme égale à la pression atmosphérique.

Par analogie avec la loi des gaz parfaits, la quantité de matière (mol) est remplacée par un débit molaire (mol.h^{-1}) et le volume (m^3) est remplacé par un débit volumique ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$). La surface de la poudre est connue grâce à sa surface spécifique. La formule de l'activité catalytique est la suivante pour un gaz produit:

$$AC = \frac{X \times P_{\text{atm}} \times D_{\text{tot}}}{R \times T} \times \frac{1}{S_{\text{spé}} \times m} \quad \text{Equation 2-1}$$

Avec X la fraction volumique du gaz en question mesurée par le μGC , P_{atm} la pression atmosphérique en Pa, D_{tot} le débit de gaz total contrôlé par les débitmètres en $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$, R la constante des gaz parfaits égale à $8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, T la température en Kelvin au niveau de la poudre mesurée par le thermocouple, $S_{\text{spé}}$ la surface spécifique de la poudre utilisée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et m la masse de poudre introduite en g.

Pour un gaz consommé, la formule est légèrement différente:

$$AC = \frac{(X_i - X) \times P_{\text{atm}} \times D_{\text{tot}}}{R \times T} \times \frac{1}{S_{\text{spé}} \times m} \quad \text{Equation 2-2}$$

Avec X_i la fraction volumique initiale du gaz considéré.

3.6.3. Calcul de la fraction volumique d'eau du milieu réactionnel

Le micro-chromatographe n'est pas prévu pour analyser l'eau et il est même préférable de limiter l'arrivée d'eau dans les colonnes pour les problèmes que peut engendrer la condensation. Néanmoins, il peut être intéressant de connaître la quantité d'eau produite au niveau du milieu réactionnel. De plus, la condensation de l'eau en amont du μ GC modifie la fraction volumique des autres gaz. La démarche de calcul présentée ici considère un système initial avec les gaz CH_4 , O_2 et N_2 qui peuvent réagir selon les réactions citées précédemment (§2.1.1. du chapitre 1) en présence d'un catalyseur à haute température donnant lieu à un système de gaz composé de CH_4 , O_2 , N_2 , H_2 , H_2O , CO et CO_2 (le dépôt de carbone est supposé négligeable). La Figure 2-23 schématise un système fermé où les quantités de matière des gaz ($n(\text{gaz})$) évoluent entre l'état initial en sortie de débitmètre à 20°C (état 1), l'état en sortie de lit catalytique après réaction à 600°C (état 2) et l'état final après condensation de l'eau (état 3) correspondant à ce que mesure réellement le μ GC. Il y a conservation de la quantité d'eau entre l'état 2 et l'état 3 : $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})' + n(\text{H}_2\text{O})''_{\text{liq}}$ où $n(\text{H}_2\text{O})$ est la quantité de matière d'eau vapeur à l'état 2, $n(\text{H}_2\text{O})'$ est la quantité d'eau vapeur à l'état 3 et $n(\text{H}_2\text{O})''_{\text{liq}}$ est la quantité d'eau liquide à l'état 3.

Système initial Température= 20°C	Système après réaction Température= 600°C	Système après condensation Température= 20°C
$n(\text{O}_2)_{\text{gaz, initial}}$ $n(\text{N}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{CH}_4)_{\text{gaz, initial}}$	$n(\text{O}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{CO})_{\text{gaz}}$ $n(\text{N}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{H}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{CH}_4)_{\text{gaz}}$ $n(\text{CO}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{H}_2\text{O})_{\text{gaz}}$	$n(\text{O}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{CO})_{\text{gaz}}$ $n(\text{N}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{H}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{CH}_4)_{\text{gaz}}$ $n(\text{CO}_2)_{\text{gaz}}$ $n(\text{H}_2\text{O})'_{\text{gaz}}$ <div style="background-color: #00a0e3; color: white; padding: 2px;">$n(\text{H}_2\text{O})''_{\text{liq}}$</div>

Figure 2-23 : Schéma illustrant les différents états du système fermé : initial (20°C), après réaction (600°C) et après condensation (20°C)

La fraction volumique X_g d'un gaz g mesurée par le μ GC est le rapport entre la quantité de ce gaz et de la quantité totale des gaz au niveau du μ GC : $X_g = \frac{n(g)}{n_{\text{totGC}}}$

La quantité d'eau totale peut être retrouvée par bilan de matière pour les espèces possédant l'élément H et pour les espèces possédant l'élément O en respectant la loi de la conservation de la matière :

$$n(\text{CH}_4)_i = n(\text{CH}_4) + \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{2} + \frac{n(\text{H}_2)}{2} \quad \text{Equation 2-3}$$

$$n(\text{O}_2)_i = n(\text{O}_2) + n(\text{CO}_2) + \frac{n(\text{CO})}{2} + \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{2} \quad \text{Equation 2-4}$$

Ces deux équations peuvent être utilisées pour résoudre le système mais comme en pratique la fraction volumique du μGC est plus imprécise pour le monoxyde de carbone que pour les autres gaz, c'est l'équation 2-3 qui sera utilisée. En divisant chaque membre de l'équation 2-3 par la quantité de matière totale de la phase gazeuse après condensation ($n_{\text{tot,GC}}$), l'équation 2-5 est obtenue :

$$\frac{n(\text{CH}_4)_i}{n_{\text{tot,GC}}} = X_{\text{CH}_4} + \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{2n_{\text{tot,GC}}} + \frac{X_{\text{H}_2}}{2} \quad \text{Equation 2-5}$$

Avec X_{CH_4} et X_{H_2} les fractions molaires du méthane et de l'hydrogène directement mesurées par le μGC . La quantité d'eau produite s'écrit donc :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2n_{\text{tot,GC}} \times \left(\frac{n(\text{CH}_4)_i}{n_{\text{tot,GC}}} - X_{\text{CH}_4} - \frac{X_{\text{H}_2}}{2} \right) \quad \text{Equation 2-6}$$

La quantité de matière totale dans la phase gazeuse après condensation ($n_{\text{tot,GC}}$) peut être obtenue de différentes façons. La première est de mesurer la fraction volumique du gaz inerte grâce au μGC :

$$n_{\text{tot,GC}} = \frac{n(\text{N}_2)}{X_{\text{N}_2}} \quad \text{Equation 2-7}$$

Cette première méthode nécessite d'avoir étalonné le μGC pour le gaz inerte utilisé ce qui n'a pas toujours été le cas, de plus, l'argon a parfois été utilisé comme gaz inerte et ce gaz n'est pas analysable par le μGC utilisé. Ce n'est donc pas cette méthode qui sera utilisée.

La deuxième est de considérer que la pression d'eau vapeur correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à température ambiante ($\sim 0,03\text{bar}$) ce qui permet de calculer la quantité de vapeur d'eau à l'état 3 ($n(\text{H}_2\text{O})'$) avec la loi des gaz parfaits.

$$n_{\text{tot,GC}} = n(\text{H}_2\text{O})' + n(\text{CH}_4) + n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2) + n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{N}_2)$$

$$1 = \frac{n(\text{H}_2\text{O})'}{n_{\text{tot,GC}}} + X_{\text{CH}_4} + X_{\text{O}_2} + X_{\text{H}_2} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CO}} + \frac{n(\text{N}_2)}{n_{\text{tot,GC}}}$$

$$n_{\text{tot,GC}} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})' + n(\text{N}_2)}{1 - X_{\text{CH}_4} - X_{\text{O}_2} - X_{\text{H}_2} - X_{\text{CO}_2} - X_{\text{CO}}} \quad \text{Equation 2-8}$$

Cette deuxième méthode dépend de la pression de vapeur saturante de l'eau qui dépend elle-même de la température au niveau du μGC . Cette température n'étant pas mesurée, la valeur de pression de vapeur saturante fluctue selon la température ambiante qui peut être comprise entre 18°C et 30°C. En raison de cette inconnue, cette méthode ne sera pas utilisée.

La troisième façon de calculer $n_{\text{tot,GC}}$ est de faire un bilan de matière pour les espèces possédant l'élément C. Ceci n'est plus valable lors d'un dépôt de carbone solide.

$$n(\text{CH}_4)_i = n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) \quad \text{Equation 2-9}$$

En divisant chaque membre de l'équation par $n_{\text{tot,GC}}$, l'équation 2-9 devient :

$$\frac{n(\text{CH}_4)_i}{n_{\text{tot,GC}}} = X_{\text{CH}_4} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} \quad \text{Equation 2-9}$$

$$n_{\text{tot,GC}} = \frac{n(\text{CH}_4)_i}{X_{\text{CH}_4} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2}} \quad \text{Equation 2-9}$$

La troisième façon de calculer $n_{\text{tot,GC}}$ sera utilisée car tous les termes de l'équation sont connus. En combinant les équations 2-6 et 2-9, la formule finale pour calculer la quantité d'eau au niveau du lit catalytique est :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times n(\text{CH}_4)_i - 2 \times \frac{n(\text{CH}_4)_i \times X_{\text{CH}_4}}{X_{\text{CH}_4} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2}} - \frac{n(\text{CH}_4)_i \times X_{\text{H}_2}}{(X_{\text{CH}_4} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2})} \quad \text{Equation 2-10}$$

Il est ainsi possible de remonter à la quantité de matière totale réelle $n_{\text{tot,réelle}}$ (avant condensation) et ainsi à la fraction volumique réelle de chaque gaz ($X_{\text{gaz,réelle}}$).

$$n_{\text{tot, réelle}} = (X_{\text{CH}_4} + X_{\text{O}_2} + X_{\text{H}_2} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CO}}) \times n_{\text{tot, GC}} + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{Equation 2-11}$$

$$X_{\text{gaz,réelle}} = \frac{n(\text{gaz})}{n_{\text{tot,réelle}}} \quad \text{Equation 2-12}$$

Cet exemple pour un système fermé est transposable à un système sous flux de gaz en remplaçant les fractions volumiques par des fractions de débit volumique et les quantités de matière par des débits molaire. Ce débit molaire est calculé à partir du volume molaire des gaz, considérés comme parfaits, et est égal à 24L.mol^{-1} à 20°C . Le débit total établi par les débitmètres est considéré constant sur tout le trajet des gaz.

3.6.4. Calcul de la quantité de carbone déposée

Dans le cas où un dépôt de carbone solide (C_s) se produit, il est utile de connaître dans quelles proportions ce dépôt a lieu. Pour cela, il suffit de faire le bilan de matière de l'élément C en prenant en compte le carbone solide (Equation 2-13):

$$n(\text{CH}_4)_i = n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) + n(\text{C}_s) \quad \text{Equation 2-13}$$

$$n(\text{C}_s) = n(\text{CH}_4)_i - n_{\text{tot,GC}} \times (X_{\text{CH}_4} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CO}}) \quad \text{Equation 2-13}$$

La valeur de $n_{\text{tot,GC}}$ doit alors être calculée par l'équation 2-7 ou 2-8.

3.7. Mesure de conductivité électrique

La conductivité électrique d'un matériau est mesurée par la méthode de Van der Pauw. Cette méthode s'applique pour un matériau de faible épaisseur et pour diverses formes ce qui ne nécessite pas de connaître l'impact du facteur de forme sur la

résistance du matériau. Elle consiste à positionner quatre points de mesure électrique (M,N,O,P) à la périphérie de la surface étudiée puis de faire passer un courant entre deux points (M et N) et de mesurer la tension entre les deux autres points (O et P) sans croiser les lignes de champs (Figure 2-24). Ceci permet d'obtenir la résistance

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}}. \text{ Il faut également mesurer la résistance } R_{MP,NO} \text{ pour pouvoir}$$

résoudre l'équation de Van der Pauw afin d'obtenir σ [90]:

$$\exp(-\pi \times e \times \sigma \times R_{MN,OP}) + \exp(-\pi \times e \times \sigma \times R_{MP,NO}) = 1 \quad \text{Equation 2-14}$$

Avec e l'épaisseur du dépôt en cm, σ la conductivité en $S.cm^{-1}$, et $R_{MN,OP}$ et $R_{MP,NO}$ les résistances précédentes en ohm.

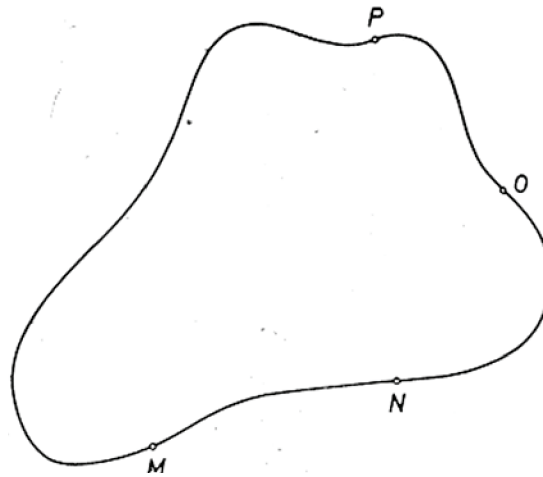


Figure 2-24 : Illustration de la mesure Van der Pauw [90]

Expérimentalement, la mesure de conductivité est effectuée sur des couches de cathode déposées par sérigraphie sur une pastille d'électrolyte. Les quatre contacts électriques sont des fils d'or collés avec de l'encre d'or le plus proche possible de la périphérie du dépôt. Le collage est effectué de la manière la plus ponctuelle possible.

Cette méthode est prévue pour des épaisseurs négligeables devant les autres dimensions de l'échantillon mais Van der Pauw n'a pas précisé les valeurs limites d'épaisseur. Néanmoins, les dépôts de cathode par sérigraphie ont une épaisseur similaire comprise entre 20 μm et 30 μm ce qui permet une comparaison fiable de leur conductivité. Il est également possible de mesurer la conductivité d'un matériau sous forme de pastille dense par la méthode « 4 pointes », mais l'avantage de mesurer la

conductivité des dépôts de cathode possédant leur propre porosité est que cette mesure correspond exactement à la conductivité qu'aura la cathode d'une pile à combustible.

3.8. Spectroscopie d'impédance complexe

3.8.1. Théorie de la spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe consiste à appliquer une tension électrique alternative au système étudié et de mesurer le courant alternatif résultant. La tension peut s'écrire $U = U_0 \times \exp(i\omega t)$ et le courant résultant $I = I_0 \times \exp(i\omega t + \Phi)$ avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation, Φ le déphasage et f la fréquence du signal d'entrée. L'impédance $Z(\omega)$ correspond au rapport U/I et peut s'écrire en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe : $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z)$. En faisant varier la fréquence du signal d'entrée, il est ainsi possible d'identifier différents phénomènes électriques qui correspondent à des demi-cercles dans le plan $\text{Im} = f(\text{Re})$ appelé plan de Nyquist. Ces demi-cercles peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent avec une résistance et un condensateur en parallèle comme le montre l'exemple de la Figure 2-25 [91].

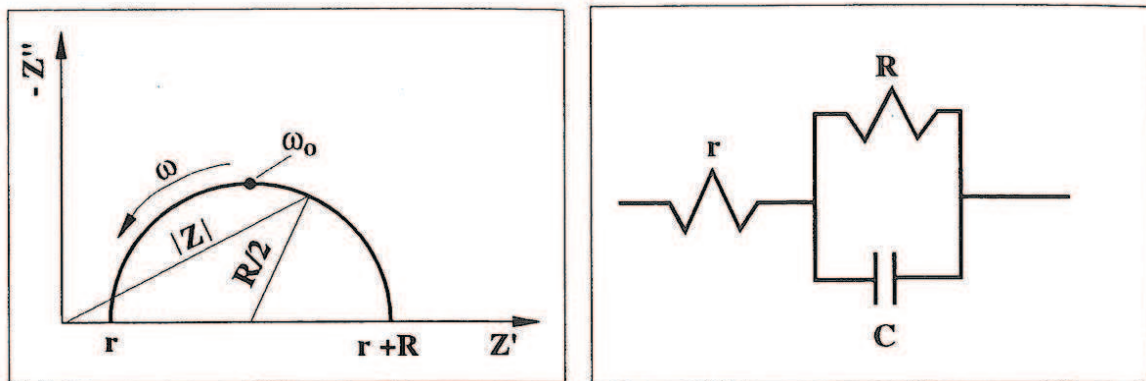


Figure 2-25 : Exemple de diagramme de Nyquist à gauche modélisé par son schéma électrique à droite [91] (ω_0 : pulsation caractéristique au sommet de l'arc de cercle)

3.8.2. Appareils de mesure d'impédance

L'impédance complexe a été utilisée pour cette étude dans le but de mesurer la conductivité ionique de l'électrolyte et les résistances de polarisation des cathodes qui représentent l'activité électrochimique des cathodes pour la réduction de l'oxygène. Cette technique a également été utilisée sur pile complète afin de séparer la contribution de l'électrolyte de la contribution des électrodes. Un phénomène électrochimique peut être identifié pour une certaine plage de fréquence. Cependant, le balayage en fréquence est souvent limité par l'appareil. Différents appareils ont donc été utilisés en fonction du phénomène à étudier.

Les phénomènes de transfert ionique dans l'électrolyte sont identifiés à haute fréquence, un impédance-mètre 4192A de la société Hewlett Packard® ayant une gamme de fréquence de 5Hz à 13MHz a donc été utilisé. Pour les phénomènes à la cathode, il est nécessaire de descendre à basse fréquence, un impédance-mètre 1255 couplé à un galvanostat/potentiostat 1286 de la société Solartron® permet un balayage en fréquence de 100MHz à 10μHz.

Des problèmes de stabilité du signal ont été observés pour les mesures d'impédance sur une pile complète avec ce dernier appareil, donc ces mesures ont été effectuées avec un impédance-mètre VersaSTAT3 de Princeton Applied Research™ ayant la même gamme de fréquence que le 1255. Les données sont ensuite analysées avec le logiciel Zview.

3.8.3. Bancs de mesure d'impédance

Plusieurs bancs de mesures d'impédance ont été utilisés durant cette thèse. Ils sont tous constitués d'un tube en quartz entouré d'un four tubulaire. La différence entre ces bancs est la méthode de collectage du courant. Une mesure 2 fils est effectuée pour l'étude de l'électrolyte à basse température alors qu'une mesure 4 fils (2 pour le courant et 2 pour la tension) a été utilisée pour l'impédance des cathodes, celle de l'électrolyte à haute température et celle des piles complètes. Une différence est encore notable entre les mesures 4 fils pour les cathodes et celles pour les piles : pour les cathodes, chaque fil a un contact unique avec l'électrode, alors que pour les piles, les fils se rejoignent deux-

à-deux sur une grille d'or qui recouvre une électrode, il en est de même pour l'autre électrode.

3.9. Mesure électrique de pile

3.9.1. Appareils de mesure électrique

La puissance électrique d'une pile s'évalue en faisant débiter le courant de la pile à travers une résistance externe (R) de valeur variable. La puissance (P) est liée à la tension aux bornes de cette résistance (U), au courant qui traverse cette résistance (I) et à la valeur de cette résistance (R) par les relations : $P = RI^2 = UI = U^2 / R$. Pour obtenir la totalité de la courbe $U = f(I)$, la résistance doit varier entre $+\infty$ (circuit ouvert) et 0 (court-circuit). Il est donc préférable de simuler une résistance par un générateur de courant (galvanostat) que d'utiliser une résistance réelle.

Les premières mesures électriques ont été effectuées en mode 2 fils où le courant est envoyé par les mêmes câbles qui mesurent la tension mais ce type de mesure inclut les résistances des câbles électriques et les résistances de contact entre les fils et les électrodes. Une mesure en mode 4 fils a par la suite été adoptée afin de s'affranchir de ces résistances parasites pour mesurer les performances électriques de la pile seule. Ce type de mesure consiste à faire passer le courant par 2 câbles et de mesurer la tension par les 2 autres câbles.

Des galvanostats 2400 et 6430 de la société Keitley® ont été utilisés ainsi que le galvanostat inclus dans le VersaSTAT3. Un booster a été couplé à cet appareil afin de dépasser son courant limite de 0,65A.

3.9.2. Bancs de mesure de pile

Le premier banc de mesure électrique utilisé est constitué d'un porte-échantillon en alumine afin d'éviter tout phénomène catalytique, deux fils en or sont amenés au niveau de la pile et un thermocouple entouré d'une gaine d'alumine est placé sous la

pile. L'ensemble est placé dans un tube en quartz où s'effectue la circulation des gaz. Un four tubulaire coulisse sur le tube afin de monter la pile à haute température. Les débits des différents gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques de la société Brooks InstrumentTM et un mélangeur est placé en amont du tube en quartz afin d'homogénéiser la phase gazeuse. Ce dispositif qui était plutôt prévu pour une pile à électrodes coplanaires a tout de même permis des mesures pour une pile à électrodes en faces opposées (Figure 2-26).

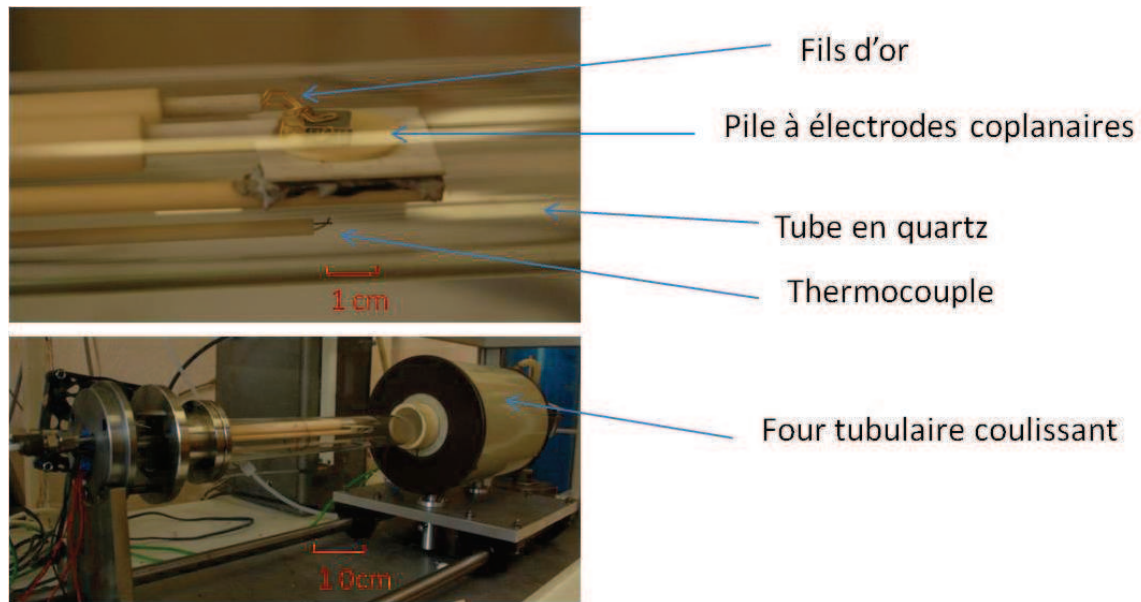


Figure 2-26 : Photographies du porte échantillon et du banc de mesure pile à combustible

Afin d'optimiser la diffusion des gaz et de permettre des mesures électriques en 4 fils, un nouveau porte-échantillon a été dimensionné et confectionné. La configuration de ce porte-échantillon a été inspirée par les travaux de Napporn [43]. La diffusion des gaz autour de la pile a été améliorée par des canaux et le volume mort autour de la pile a été réduit grâce à un couvercle en alumine possédant lui aussi des canaux. Un thermocouple permet de mesurer la température au niveau de la pile et des grilles d'or ont été rajoutées du côté de la cathode et de l'anode afin d'améliorer le collectage du courant pour une pile à électrode en faces opposées (Figure 2-27).

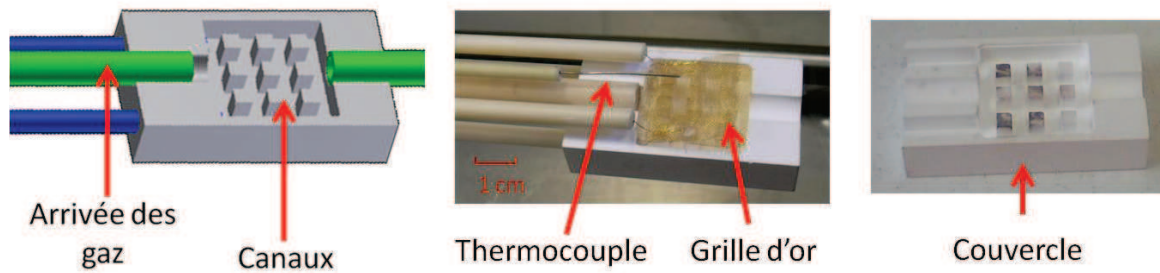


Figure 2-27 : Schéma et photographies du porte-échantillon et du couvercle

L'étude des piles monochambres nécessite de travailler sous un mélange méthane/ oxygène qui est potentiellement inflammable. Pour des questions de sécurité, pour tous les mélanges utilisés lors de cette thèse, la fraction volumique d'oxygène a été fixée à 10% ce qui permet de se situer en dehors de la zone d'inflammabilité quel que soit le rapport CH_4/O_2 (R_{mix}) étudié (Figure 2-28).

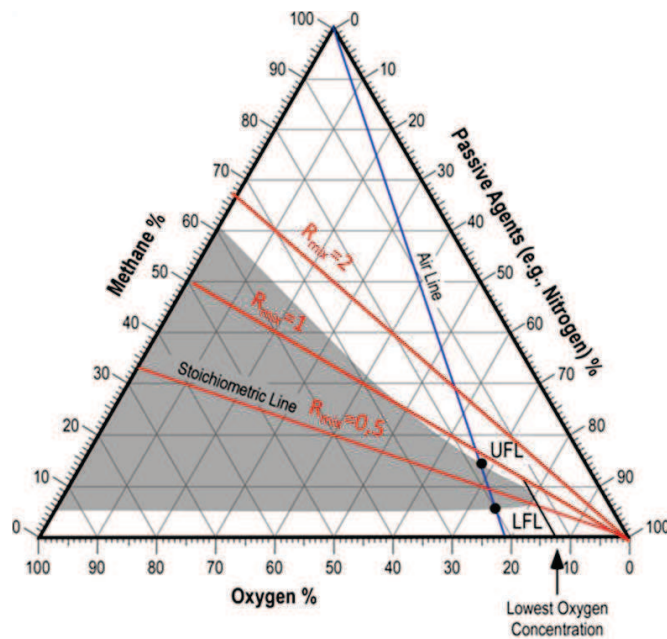


Figure 2-28 : Domaine d'inflammabilité du méthane (zone grise) dans le diagramme ternaire $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ à température ambiante

Chapitre 3 : Etude de pile en configuration électrolyte support

Afin de pouvoir étudier une pile dans son ensemble, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement et les propriétés des différents éléments de la pile à savoir l'électrolyte, la cathode et l'anode. Une étude sur chacun de ces éléments a été menée avant l'étude de pile proprement dite en configuration électrolyte support.

1. Etude de l'électrolyte

Le premier objectif de cette étude est de vérifier la reproductibilité des pastilles d'électrolyte au niveau de leur densification et de leur conductivité ionique. Le deuxième objectif est de comparer la conductivité ionique des pastilles avec les résultats de la littérature pour le même matériau.

1.1. Mesure de densification

La mesure de densification est effectuée de deux manières différentes : la première par mesure géométrique et la deuxième par la poussée d'Archimède. La mesure géométrique consiste à mesurer le volume géométrique de la pastille et d'en déduire la masse volumique avec la masse de la pastille. Le diamètre de chaque pastille est mesuré avec un pied à coulisse précis à 0,01mm et l'épaisseur est mesurée avec un palmer également précis à 0,01mm. Cinq mesures de diamètre et d'épaisseur sont effectuées à des endroits différents de la pastille et la moyenne de ces cinq mesures est utilisée pour calculer le volume. La mesure par la poussée d'Archimède permet de mesurer le volume de fluide déplacé par l'échantillon, elle prend donc en compte une certaine porosité de la pastille : la porosité ouverte accessible au fluide. Cette mesure est moins précise qu'une mesure par porosité mercure mais elle n'est pas destructrice

contrairement à cette dernière. Le dispositif expérimental permet de mesurer la masse de la pastille immergée dans le fluide choisi qui est l'éthanol (masse volumique de 0,79 g.cm⁻³). La valeur indiquée par la balance de la pastille immergée correspond à la masse de la pastille sèche moins la masse de l'éthanol déplacée par le volume de la pastille. La masse volumique ρ de la pastille s'écrit donc :

$$\rho = \frac{m_s \times \rho_{\text{éth}}}{(m_s - m_i)} \quad \text{Equation 3-1}$$

Avec m_s la masse de la pastille sèche, m_i la masse de la pastille immergée et $\rho_{\text{éth}}$ la masse volumique de l'éthanol.

Les masses volumiques obtenues sont divisées par la densité théorique de 7,22 g.cm⁻³ (obtenue grâce à la technique de DRX cf. §1.1. du chapitre 2) pour obtenir la compacité de la pastille. Les résultats de compacités pour les deux types de mesure sont présentés dans le tableau 3-1 pour trois pastilles réalisées de manière identique.

Tableau 3-1 : Compacité de trois pastilles par mesure géométrique et poussée d'Archimède en %

	Pastille n°1	Pastille n°2	Pastille n°3
Compacité « géométrique »	90,5	90,4	88,7
Compacité « Archimède »	94,5	94,7	95,1

Ces résultats indiquent que les densités des pastilles sont proches avec une valeur moyenne de 89,9% pour la compacité géométrique, donc la mise en forme des pastilles est reproductible. La porosité ouverte des pastilles est comprise entre 4% et 6,4%. Dans la littérature, des études sont menées sur des pastilles avec une compacité allant de 90% à 98% [15][92], la compacité des pastilles est donc acceptable.

1.2. Mesure de conductivité ionique

1.2.1. Mesure de 150°C à 300°C

La reproductibilité de la mise en forme des pastilles a également été évaluée au niveau de leur conductivité ionique. La conductivité ionique d'une pastille est mesurée par spectroscopie d'impédance complexe. Pour permettre un collectage du signal électrique sur toute la surface de la pastille, une électrode de platine est déposée sur chaque face par pulvérisation cathodique. La pastille est ensuite placée dans un four sous flux d'air et les mesures d'impédance sont effectuées entre 150°C et 300°C. Ces mesures sont réalisées avec un balayage en fréquence de 10MHz à 5Hz et avec une amplitude de 100mV. La figure 3-1 présente les diagrammes de Nyquist obtenus avec la pastille n°1 pour 160°C, 180°C, 220°C et 260°C, les chiffres en rouge indiquent la puissance de 10 de la fréquence (5 signifie 10^5 Hz).

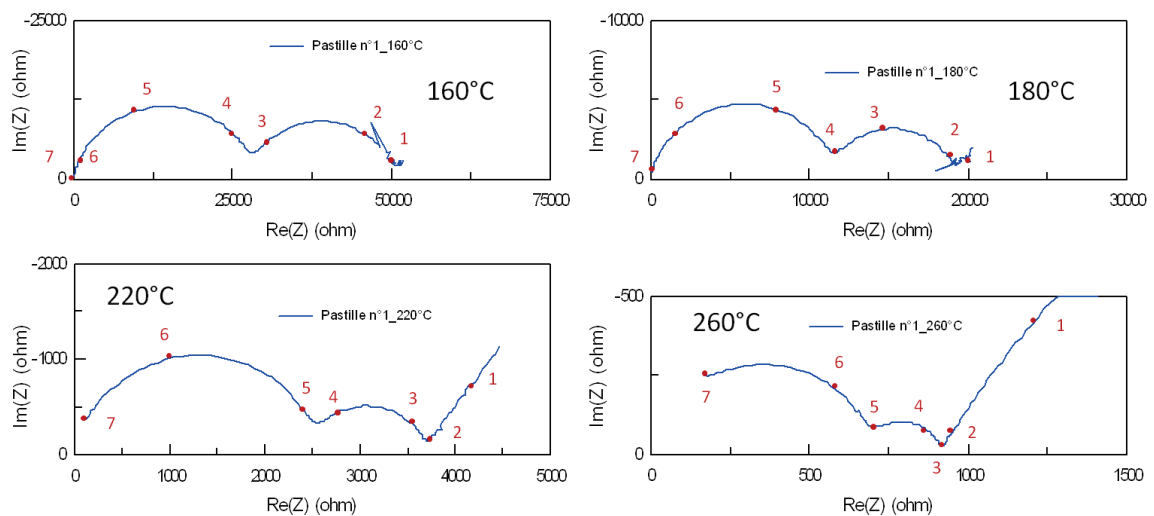


Figure 3-1 : diagrammes de Nyquist de la pastille n°1 à 160°C, 180°C, 220°C et 260°C.

Plusieurs contributions apparaissent sur ces diagrammes : un premier demi-cercle pour les hautes fréquences (10MHz-10KHz/100KHz selon la température), un deuxième demi-cercle pour les moyennes ou basses fréquences (10KHz/100KHz-10Hz/1KHz) et une droite apparaissant à basse fréquence (1KHz/100Hz-10Hz) à partir d'une température de 220°C.

Le premier demi-cercle est attribué aux propriétés intra-granulaires et son diamètre représente la résistance intrinsèque du matériau. Le deuxième demi-cercle est attribué aux propriétés inter-granulaires qui peuvent être influencées par la mise en forme du matériau. Ici, plus la température augmente, plus la contribution inter-granulaire devient petite par rapport à la contribution intra-granulaire. La droite apparaissant à partir de 220°C est un début de demi-cercle attribué aux phénomènes d'électrode. Ces diagrammes ont été modélisés par un circuit électrique représenté sur la figure 3-2.

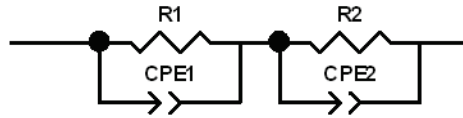


Figure 3-2 : Modélisation utilisée pour les spectres d'impédance des pastilles n° 1, 2 et 3

Chaque demi-cercle correspond à l'association d'une résistance (R) et d'un « Constant Phase Element » (CPE) en parallèle. Le CPE n'est pas vraiment un condensateur mais permet de modéliser un demi-cercle décentré par rapport à l'axe des réels ce qui correspond mieux à ce qui est obtenu réellement. La partie attribuée aux phénomènes d'électrode n'est pas modélisée puisque seule la contribution de l'électrolyte nous intéresse. Il est ainsi possible de remonter à la conductivité ionique de chaque contribution (contribution intra-granulaire (σ_1) et contribution inter-granulaire (σ_2)) par l'équation 3-2.

$$\sigma_x = \frac{e}{R_x \times S} \quad \text{Equation 3-2}$$

Avec e l'épaisseur de la pastille en cm, R_x la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance en ohm et S la surface de la pastille en cm^2 . La conductivité s'exprime donc en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Pour obtenir la conductivité totale de l'électrolyte, il faut prendre en compte la somme des résistances $R1$ et $R2$ dans l'équation 2-3.

La conductivité est un phénomène thermiquement activé et pour un conducteur ionique elle s'exprime par la relation :

$$\sigma \times T = A \times \exp\left(\frac{-E_A}{k \times T}\right) \quad \text{Equation 3-3}$$

Avec T la température en K, A le facteur pré-exponentiel en $S.K.cm^{-1}$, E_A l'énergie d'activation en eV, k la constante de Boltzmann égale à $8,617.10^{-5} eV.K^{-1}$.

En traçant $\ln(\sigma \times T)$ en fonction de $1/kT$, une droite de pente $-E_A$ ayant comme ordonnée à l'origine A est obtenue. Les points expérimentaux de chaque pastille ont été représentés dans un graphique ayant pour abscisse $1/kT$ et pour ordonnée $\ln(\sigma \times T)$. Les droites de régression linéaire ont été tracées pour chaque contribution (Figure 3-3). Chaque régression linéaire a un coefficient de détermination proche de 1 et les équations de ces droites de régression sont proches d'une pastille à l'autre.

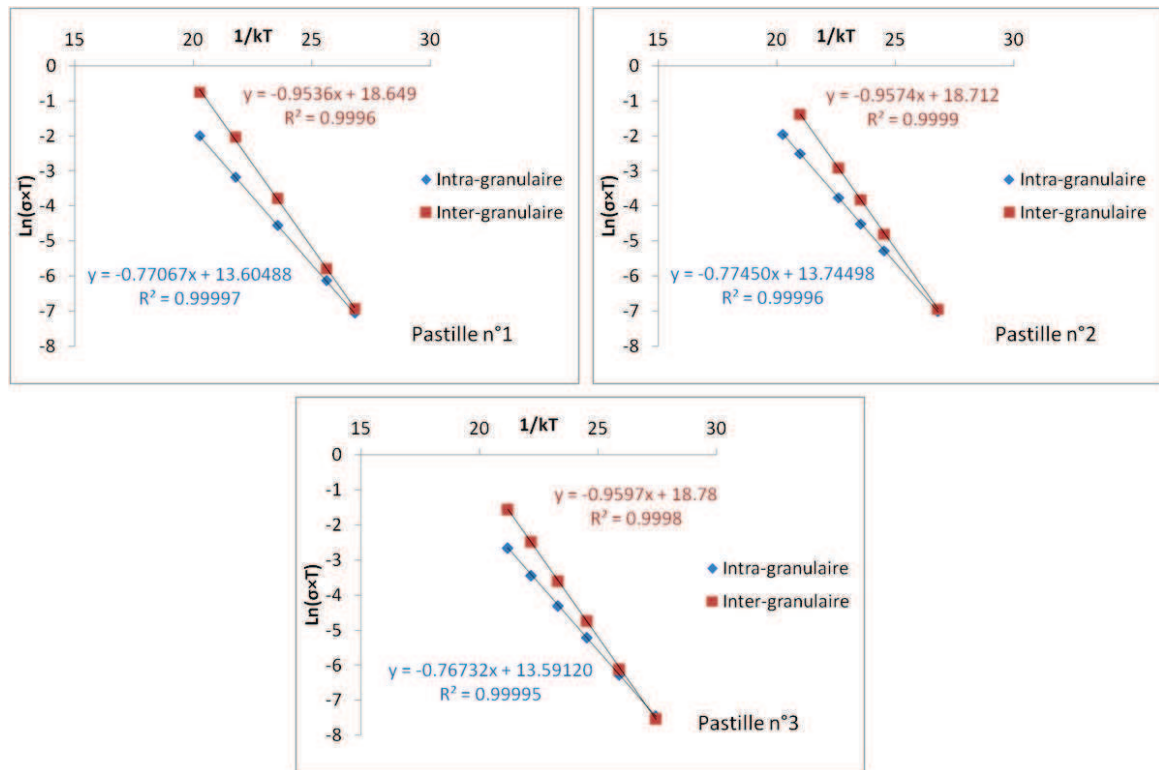


Figure 3-3 : Droites d'Arrhenius des conductivités intra et inter-granulaires pour les 3 pastilles

Afin de mieux comparer les trois pastilles, la résistivité intra, inter-granulaire et la résistivité totale ont été calculées à $200^\circ C$. Le tableau 3-2 récapitule ces calculs ainsi que les énergies d'activation obtenues (Figure 3-3) et la moyenne sur les trois pastilles.

Tableau 3-2 : Valeur des énergies d'activation entre 150°C et 300°C et des résistivités à 200°C avec les moyennes des 3 pastilles

	Pastille n°1	Pastille n°2	Pastille n°3	Moyenne
E_A intra-G (eV)	0,771	0,774	0,767	0,771
E_A inter-G (eV)	0,954	0,957	0,960	0,957
$\rho_{\text{intra-G}}$ (200°C) (Ωm)	950	907	887	915
$\rho_{\text{inter-G}}$ (200°C) (Ωm)	545	562	555	554
ρ_{totale} (200°C) (Ωm)	1495	1469	1442	1469

Ce tableau indique que les valeurs d'énergie d'activation, et les valeurs de résistivité à 200°C sont proches d'une pastille à l'autre, cela confirme que la mise en forme des pastilles d'électrolyte est reproductible. Par ailleurs, les valeurs d'énergie d'activation de la contribution intra-granulaire sont très proches de 0,77eV qui est la valeur obtenue par Steele [14].

Dans le cadre d'une étude de pile, il est intéressant de connaître la conductivité ionique de la pastille à la température de fonctionnement. Néanmoins, l'extrapolation des droites d'Arrhenius précédemment établies n'est pas possible car l'énergie d'activation à basse température est différente de celle à haute température. En effet, Steele a montré un changement d'énergie d'activation de la contribution intra-granulaire à 400°C, elle est égale à 0,77eV en-dessous de 400°C et 0,64eV au-dessus de 400°C [14]. Une deuxième étude expérimentale a donc été menée à haute température.

1.2.2. Mesure de 605°C à 705°C

La mesure de conductivité de l'électrolyte à haute température a été réalisée sous air lors de la mesure de résistance de polarisation des cathodes pour des cellules composées d'une pastille d'électrolyte et de deux cathodes symétriques BSCF/CGO pour des températures allant de 605°C à 705°C (§ 2.4. de ce chapitre). A haute température, la contribution de l'électrolyte (R_{el}) est difficilement observable par les mesures d'impédance contrairement à la contribution des électrodes. La valeur de résistance où

commence la contribution des électrodes permet donc de mesurer la valeur de la résistance de l'électrolyte (Figure 3-4).

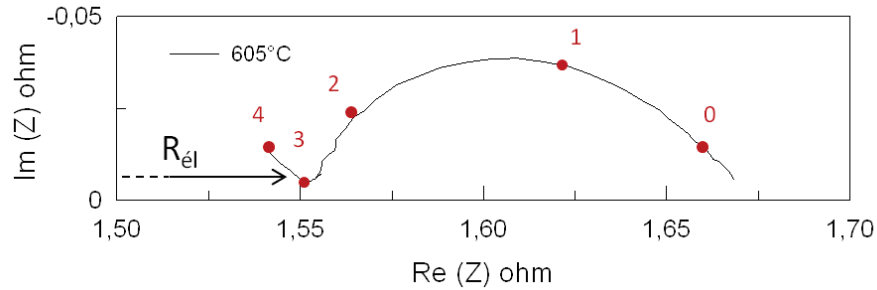


Figure 3-4 : Spectre d'impédance de la cellule BSCF/CGO-CGO-BSCF/CGO à 605°C de 10kHz à 0.2Hz permettant de mesurer la contribution de l'électrolyte

Les mesures de conductivité de l'électrolyte ont permis de tracer la droite d'Arrhenius (Figure 3-5). La valeur de l'énergie d'activation est de 0,61eV ce qui est inférieur à la valeur obtenue à basse température. La valeur du facteur pré-exponentiel a elle aussi diminué. Ceci est en accord avec le changement d'énergie d'activation qu'a observé Steele à 400°C, et la valeur d'énergie d'activation à haute température de 0,61eV est assez proche de celle qu'a mentionnée Steele qui est de 0,64eV [14]. Concernant la valeur de conductivité à 605°C ; elle est de 0,022 S.cm⁻¹ ce qui est proche de la valeur mentionnée par Steele à 600°C qui est de 0,025 S.cm⁻¹.

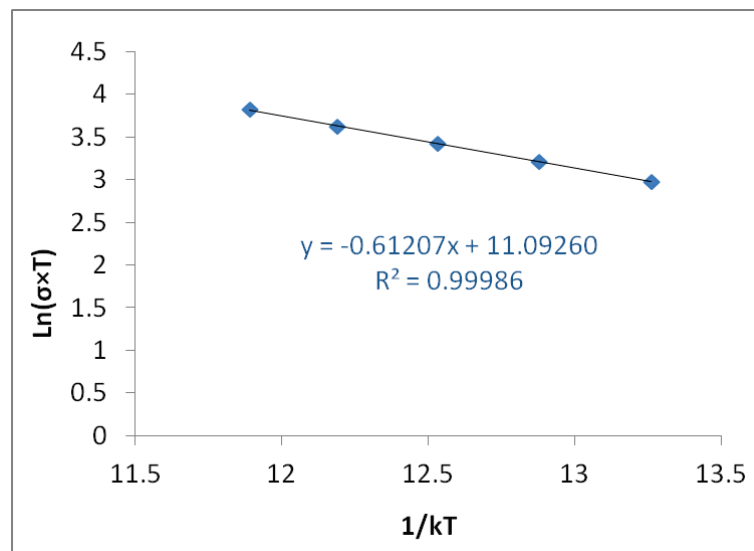


Figure 3-5 : Droite d'Arrhenius de la conductivité totale de l'électrolyte pour la cellule BSCF/CGO-CGO-BSCF/CGO entre 605°C et 705°C

L'étude de polarisation des cathodes a été réalisée sous différents R_{mix} ce qui a permis d'étudier également l'influence de ce paramètre sur la conductivité de l'électrolyte (Tableau 3-3).

Tableau 3-3 : conductivité de l'électrolyte sous air, sous $R_{mix} = 1$ et sous $R_{mix} = 2$ en fonction de la température

Température (°C)	605	630	655	680	705
Conductivité sous air (S.cm ⁻¹)	0,022	0,027	0,033	0,039	0,047
Conductivité sous $R_{mix} = 1$ (S.cm ⁻¹)	0,022	0,027	0,033	0,040	0,047
Conductivité sous $R_{mix} = 2$ (S.cm ⁻¹)	0,024	0,028	0,034	0,041	0,048

Le R_{mix} a très peu d'influence sur la conductivité de l'électrolyte dans la gamme de température étudiée. Une légère augmentation de la conductivité à $R_{mix} = 2$ est observée. Des travaux de recherche menés par Napporn portant sur l'étude de la résistance de polarisation d'une cathode LSM/ YSZ a montré que le R_{mix} (R_{in}) a une influence sur la résistance de polarisation de l'électrolyte (YSZ) (Figure 3-6) [77].

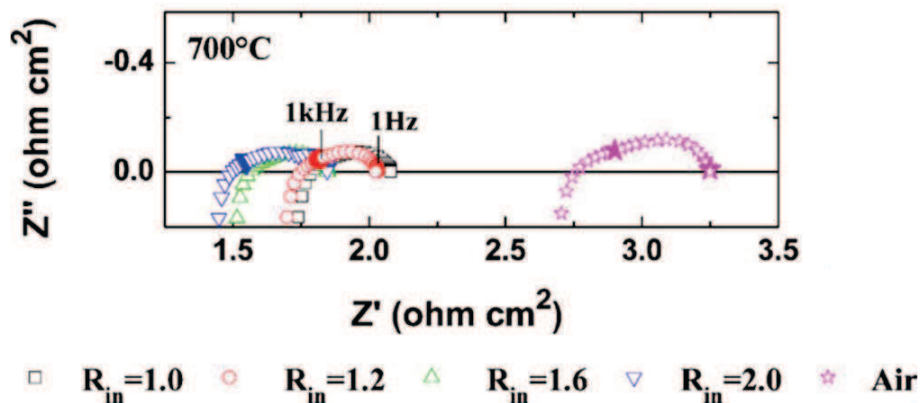


Figure 3-6 : Résistance de polarisation d'une cellule symétrique LSM/ YSZ-YSZ-LSM/ YSZ à 700°C sous différentes atmosphères [77]

Il observe que la résistance de polarisation de l'électrolyte diminue lorsque R_{mix} augmente. Cet effet est attribué à l'activité catalytique de LSM qui permet une élévation de la température plus importante à R_{mix} élevé. Cela n'a pas été observé de façon significative dans notre cas car la cathode utilisée est une cathode à base du matériau BSCF qui a une activité catalytique moins importante que LSM (§2.1. de ce chapitre).

En conclusion sur cette étude de mise en forme de l'électrolyte, la compacité et la conductivité ionique à basse température sont reproductibles sur trois pastilles étudiées. Les valeurs des conductivités ioniques obtenues à basse température sont en accord avec la littérature. Une étude à haute température a permis de mettre en évidence un changement d'énergie d'activation de la conductivité ionique de CGO comme l'avait mentionné Steele. La valeur de la conductivité ionique à 605°C est de $0,022 \text{ S.cm}^{-1}$ ce qui est satisfaisant pour une pastille densifiée à 90% environ. Le R_{mix} n'influence pas directement la conductivité ionique de l'électrolyte mais peut engendrer une élévation de température, due à l'activité catalytique des électrodes, ce qui augmente la conductivité de l'électrolyte.

2. Etude de la cathode

La cathode d'une pile monochambre doit catalyser l'électro-réduction de l'oxygène sans catalyser les combustions du méthane, elle doit être stable à haute température sous un mélange méthane/oxygène, elle doit avoir une bonne conductivité ionique pour le transfert des ions O^{2-} à l'électrolyte et une bonne conductivité électronique pour le transfert des électrons. Ces spécifications sont donc évaluées dans cette partie pour 4 matériaux de cathode (LSM, SSC, BSCF et LSCF) afin de sélectionner le matériau le plus adapté pour une pile monochambre.

2.1. Etude de l'activité catalytique des poudres

L'activité catalytique de la cathode vis-à-vis de la combustion partielle (Réaction 1-6 du chapitre 1) ou totale (Réaction 1-7 du chapitre 1) est néfaste car ces réactions consomment de l'oxygène gazeux qui n'est plus susceptible d'être réduit électrochimiquement. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés catalytiques des différents matériaux de cathode sélectionnés à différentes températures et pour des rapports CH_4/O_2 (R_{mix}) différents.

Les poudres de cathode ont été pesées précisément et placées dans le four tubulaire du dispositif de mesure d'activité catalytique (§ 3.6.1. du chapitre 2). Les valeurs de R_{mix} étudiées sont de 1, 1,5 et 2 avec dans tous les cas une fraction volumique initiale d'oxygène fixée à 10% et un débit total de 15 L.h⁻¹. La température du four a été programmée de 350°C à 700°C par palier de 25°C. La composition du mélange CH₄/O₂ est fixée pendant la montée en température et une analyse de gaz est effectuée à chaque palier de température. Les fractions volumiques des gaz seront présentées pour la poudre de SSC seulement, mais les tendances observées sont valables pour les autres poudres de cathode (cf. Annexe 1).

La Figure 3-7 présente les fractions volumiques de O₂, CH₄, CO₂ et H₂ obtenues pour l'étude de la poudre SSC à $R_{\text{mix}}=1$ et à $R_{\text{mix}}=2$. Une diminution des fractions volumiques de l'oxygène et du méthane vers 550°C est observée pour les deux mélanges ainsi qu'une augmentation du CO₂ ce qui indique que la catalyse de la combustion totale du méthane se produit. Aucune présence de monoxyde de carbone n'a pu être détectée et seulement une très faible quantité d'hydrogène est produite pour les plus hautes températures. Les fractions volumiques de l'hydrogène ne dépassent pas 0,07% même dans le cas où les réactifs sont dans les proportions de la réaction de combustion partielle produisant de l'hydrogène ($R_{\text{mix}}=2$). Cette observation a été vérifiée pour tous les R_{mix} étudiés, donc la réaction de combustion partielle est considérée comme négligeable devant la combustion totale. Ce phénomène a également été observé par l'équipe de Napporn sur une étude catalytique d'un dépôt de LSM où seule la combustion totale se produit pour $R_{\text{mix}}=2$ [77].

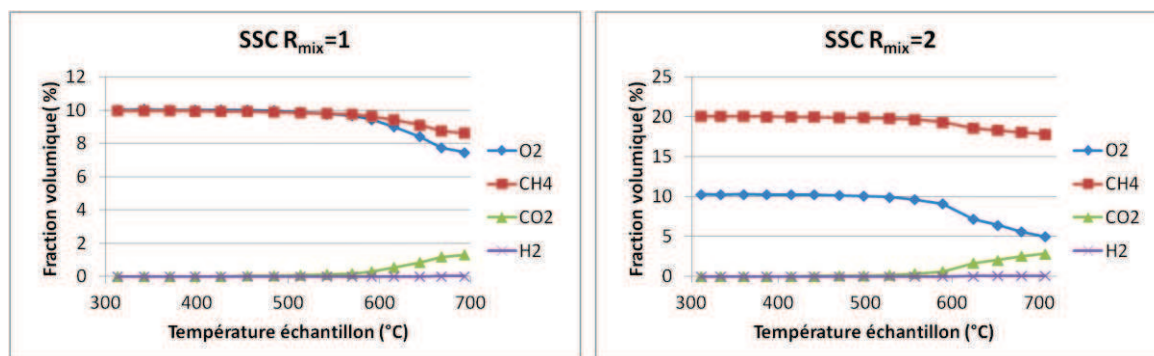


Figure 3-7 : Fractions volumiques de O₂, CH₄, CO₂ et H₂ pour la poudre SSC pour $R_{\text{mix}}=1$ à gauche et $R_{\text{mix}}=2$ à droite en fonction de la température

L'activité catalytique de la poudre envers chaque gaz a donc été calculée en prenant en compte la condensation de l'eau. La fraction volumique de l'eau produite avant condensation est calculée avec les équations 2-10, 2-11 et 2-12 du chapitre 2 et les fractions volumiques des autres gaz ont été recalculées avec l'équation 2-12 du chapitre 2. L'activité catalytique de la poudre SSC envers chaque gaz pour $R_{\text{mix}} = 1$ est présentée sur la Figure 3-8. Les rapports d'activité catalytique $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ et CH_4/CO_2 sont compris entre 0,94 et 1,01 et les rapports d'activité catalytique O_2/CH_4 , O_2/CO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ sont compris entre 1,9 et 2 dans la zone où la catalyse commence. Ces résultats confirment le fait que seule la combustion totale (réaction 1-7 du chapitre 1) a lieu puisque les vitesses de production et de consommation des gaz suivent exactement les rapports stœchiométriques de cette réaction.

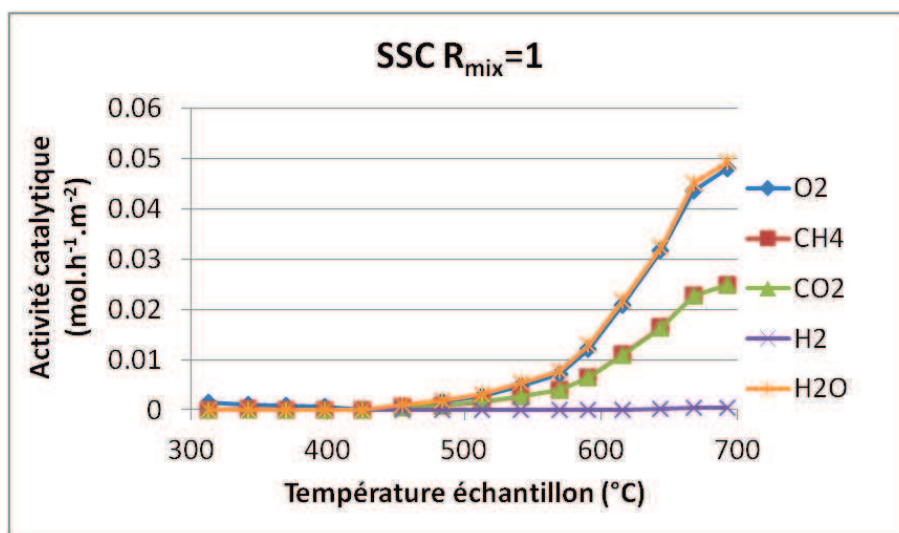


Figure 3-8 : Activité catalytique de la poudre SSC vis-à-vis de O_2 , CH_4 , CO_2 et H_2 pour $R_{\text{mix}} = 1$ en fonction de la température

Afin de comparer les poudres entre elles et d'observer l'effet du R_{mix} , il est préférable de sélectionner l'activité catalytique vis-à-vis d'un seul gaz. Le dioxyde de carbone a été choisi car le calcul de l'activité catalytique des poudres quand il est concerné n'introduit pas d'erreur par rapport à la quantité initiale contrairement à l'oxygène ou au méthane. La Figure 3-9 présente les activités catalytiques vis-à-vis de CO_2 pour chaque poudre de cathode et pour chaque R_{mix} étudié.

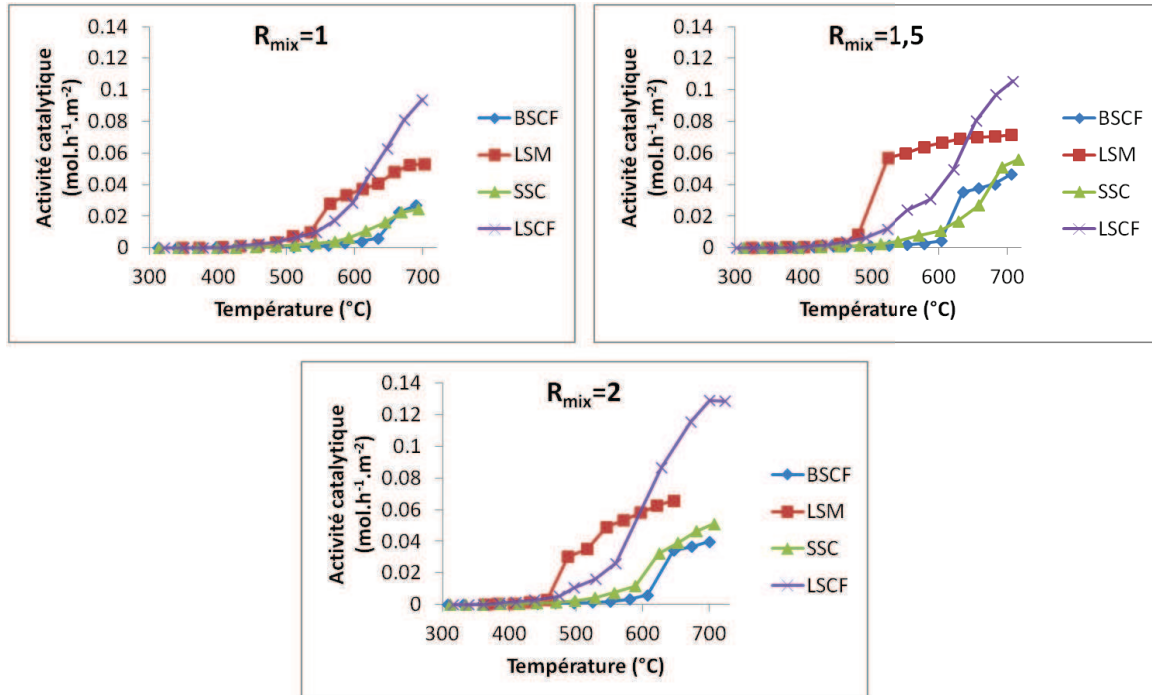


Figure 3-9 : Activités catalytiques de chaque poudre vis-à-vis de la production de CO_2 pour chaque R_{mix} en fonction de la température

Ces résultats nous apportent différentes conclusions concernant la comparaison des poudres. Il existe une température de début d'activité catalytique qui est d'environ 500°C pour les poudres de LSCF et LSM et d'environ 600°C pour les poudres SSC et BSCF. L'évolution de l'activité est plutôt continue pour les poudres LSCF et SSC alors qu'un pic d'augmentation de l'activité catalytique est observé pour LSM et BSCF. Quelle que soit la température, les activités catalytiques de SSC et de BSCF sont proches et toutes deux inférieures à celles de LSM et LSCF. Pour comparer LSCF et LSM, il est nécessaire de distinguer deux domaines de température. De 500°C à 600°C environ, LSM a une activité supérieure à LSCF alors que de 600°C à 700°C environ, c'est LSCF qui a une activité supérieure à LSM.

Concernant l'effet de R_{mix} , une augmentation de l'activité catalytique lorsque R_{mix} augmente est observée. Le seul paramètre qui est modifié pour faire varier R_{mix} est le débit initial de méthane. Il semble donc que plus l'apport de méthane est important, plus cela favorise la réaction se produisant à la cathode, en l'occurrence, la réaction de combustion totale. Cela ne dépend pas du matériau de cathode.

Pour conclure sur cette partie, les poudres ayant la plus faible activité catalytique sont BSCF et SSC comparé à LSCF et LSM quels que soient la température et le R_{mix} .

BSCF et SSC sont donc les poudres de cathode les plus adaptées pour une pile monochambre au regard de ce critère.

Cette étude a été menée sur poudres, et il est possible que l'activité catalytique brute (sans la ramener à une surface) d'une couche sérigraphiée soit différente de celle de la poudre. En effet, la surface accessible au gaz dans le cas d'une poudre et dans le cas d'un revêtement sur un substrat n'est pas la même. Cependant, l'activité catalytique des dépôts de cathode n'a pas été mesurée lors de ces travaux. Les propriétés catalytiques intrinsèques aux matériaux de cathode ont tout de même pu être caractérisées.

2.2. Stabilité des poudres

Le critère de stabilité est également important à prendre en compte dans la perspective d'une étude à long terme, c'est en effet l'une des principales préoccupations d'un point de vue industriel. La stabilité des poudres a été évaluée pendant 5 heures à 600°C sous $R_{\text{mix}} = 1,5$ pour un débit total de 24L.h⁻¹. Des analyses par diffraction des rayons X sont effectuées sur les poudres après les 5 heures d'expérience et comparées à celles des poudres initiales (Figure 3-10).

Ces résultats indiquent que les poudres de LSM et de LSCF sont stables durant 5 heures dans ces conditions avec une amélioration de la cristallisation lors de la montée en température. Concernant SSC et BSCF, une dégradation est observée après 5 heures avec une diminution de l'intensité des raies de diffraction de la phase initiale ainsi que l'apparition de nouvelles phases. Certaines ont pu être identifiées précisément et sont principalement des carbonates contenant du strontium. Ces résultats sont en accord avec la littérature concernant BSCF où une formation de carbonate a été observée en présence de CO₂ [64]. Il est cependant difficile de dire dans notre cas si la dégradation provient du méthane ou du dioxyde de carbone formé dans ces conditions. Concernant SSC, la dégradation observée ici est différente de celle sous H₂ étudiée par Song *et al.* [65] qui avait observé la disparition totale de SSC avec la formation de Sm₂O₃.

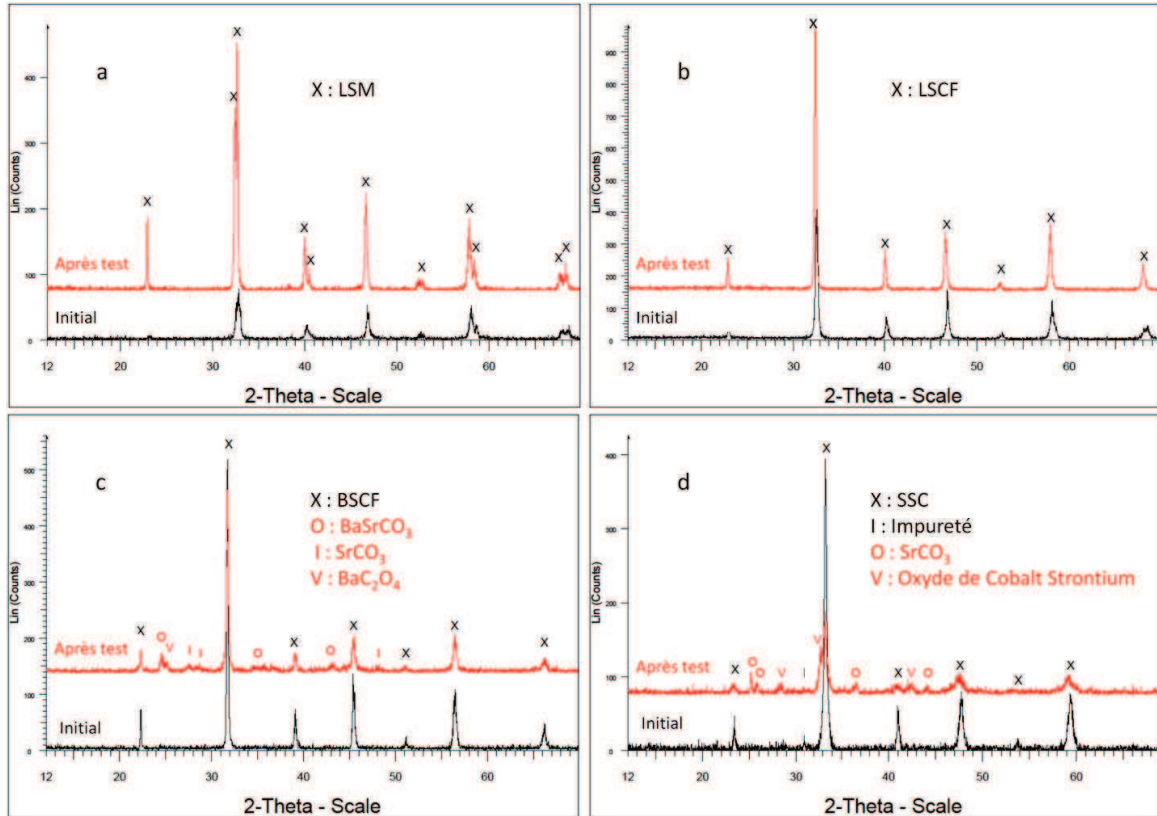


Figure 3-10 : Diffractogrammes des poudres initiales de LSM (a), LSCF (b), BSCF (c) et SSC (d) en noir, et après test de stabilité en rouge

Ce test d'une durée de 5 heures est suffisant pour dire que BSCF et SSC sont les poudres les moins adaptées pour une pile monochambre concernant le critère de stabilité.

2.3. Conductivité électrique des dépôts

La conductivité électrique de la cathode doit être suffisante afin d'assurer un bon collectage du courant. La conductivité électrique est mesurée par la méthode Van der Pauw sur des cathodes déposées par sérigraphie sur une pastille de CGO. Chaque cathode est constituée de 70% en masse du matériau de cathode et 30% en masse du matériau d'électrolyte (CGO) et sera notée de la manière suivante : SSC/CGO pour l'exemple de SSC. Les conductivités des dépôts de cathode ont été comparées sous air

et sous $R_{\text{mix}} = 1$ pour des températures de four allant de 200°C à 600°C. Les mesures sont effectuées par palier de 100°C et la température réelle est mesurée avec un thermocouple situé près de l'échantillon. La première montée en température est effectuée sous air et la deuxième montée est effectuée sous $R_{\text{mix}} = 1$. Les mesures des résistances $R_{\text{MN,OP}}$ et $R_{\text{MP,NO}}$ de chaque cathode sont réalisées pour 5 valeurs d'intensité (1, 2, 5, 10 et 20 mA) et la moyenne de ces 5 valeurs est utilisée pour calculer la conductivité σ en résolvant l'équation de Van der Pauw (équation 2-13 du chapitre 2). Les résultats sont présentés sur la Figure 3-11.

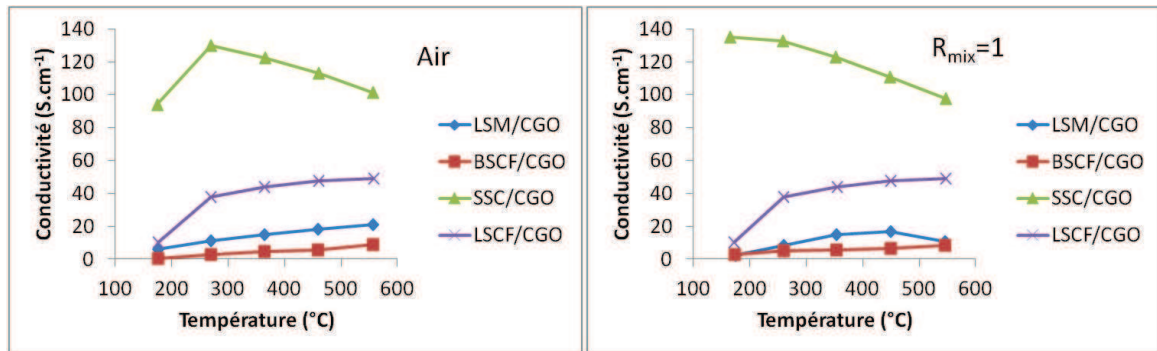


Figure 3-11 : Conductivité électrique des dépôts de cathode sous air à gauche et sous $R_{\text{mix}} = 1$ à droite en fonction de la température

Ces résultats montrent une évolution différente de la cathode SSC/CGO par rapport aux autres cathodes : sa conductivité diminue lorsque la température augmente ; cela a également été observé dans la littérature [93][26][31] et est expliqué par un comportement de type métallique pour SSC alors que les autres cathodes ont un comportement de type semi-conducteur. De plus, l'influence du mélange $R_{\text{mix}} = 1$ ne semble pas significative. Les conductivités mesurées ici sous air ont été également comparées à des données de la littérature à 600°C pour des matériaux massifs et composés seulement du matériau de cathode pur (Tableau 3-4).

Tableau 3-4 : Comparaison des conductivités électriques expérimentales à 550°C avec les conductivités électriques de la littérature à 600°C pour les matériaux LSM, BSCF, SSC et LSCF.

Matériau de cathode	LSM	BSCF	SSC	LSCF
Conductivité mesurée à 550°C (S.cm ⁻¹)	20	10	100	50
Conductivité de la littérature à 600°C (S.cm ⁻¹)	180 [24]	30 [28]	1000 [26]	300-400 [30]

Les valeurs de conductivité obtenues sont plus faibles que celles de la littérature. Même si ces valeurs ont été mesurées à 50°C d'écart, au vu de l'allure des conductivités de la Figure 3-11, la différence de température ne permet pas à elle seule d'expliquer cette différence. Cela s'explique aussi par le fait que les dépôts de cathode contiennent du CGO qui est isolant électronique et que les dépôts par sérigraphie permettent d'obtenir une cathode poreuse ce qui limite la conductivité électrique de la cathode. Néanmoins, la tendance des conductivités mesurées suit celle des conductivités données par la littérature avec une meilleure conductivité pour SSC, puis LSCF puis LSM et enfin BSCF.

Les conductivités mentionnées par la littérature ne sont cependant pas représentatives d'une cathode sur une pile réelle contrairement aux conductivités mesurées sur une cathode ayant la même mise en forme et la même composition qu'une pile. Les cathodes de SSC et de LSCF ont une meilleure conductivité que les cathodes de LSM et de BSCF et donc seraient ici plus adaptées pour ce critère.

2.4. Résistance de polarisation des dépôts

La résistance de polarisation représente les phénomènes électrochimiques de l'élément étudié. Pour l'électrolyte il s'agit de la conduction d'ions O²⁻ et pour la cathode, de la diffusion de l'oxygène jusqu'aux zones de réactions, de la réduction électrochimique de l'oxygène au niveau de ces zones et enfin du transfert des ions O²⁻ vers l'électrolyte. Afin de mesurer cette résistance de polarisation par spectroscopie

d'impédance, chaque cathode a été déposée symétriquement sur les 2 faces de la pastille d'électrolyte. La valeur de résistance ainsi obtenue est divisée par 2 pour obtenir la résistance d'une seule cathode. Pour se rapprocher d'une cathode de pile à combustible, une grille d'or ayant un rôle de collecteur de courant est déposée par sérigraphie sur les cathodes.

La mesure de résistance de polarisation des cathodes nécessite une analyse à basse fréquence, les appareils 1255 et 1286 de la société Solartron[®] permettant un balayage en fréquence de 100MHz à 10μHz ont donc été utilisés pour cette étude. Les cellules sont étudiées pour des températures de four entre 600°C et 700°C par incréments de 25°C. La première montée en température est effectuée sous air, la deuxième sous $R_{\text{mix}} = 1$ et la troisième sous $R_{\text{mix}} = 2$. Les mesures d'impédance sont effectuées pour une fréquence allant de 100kHz à 10mHz avec une amplitude de 20mV. Les résultats seront présentés pour chaque cathode puis une comparaison sera effectuée.

2.4.1. Cathode LSM/CGO

Les diagrammes d'impédance obtenus pour la cellule avec les cathodes LSM/ CGO sous air sont présentés Figure 3-12.

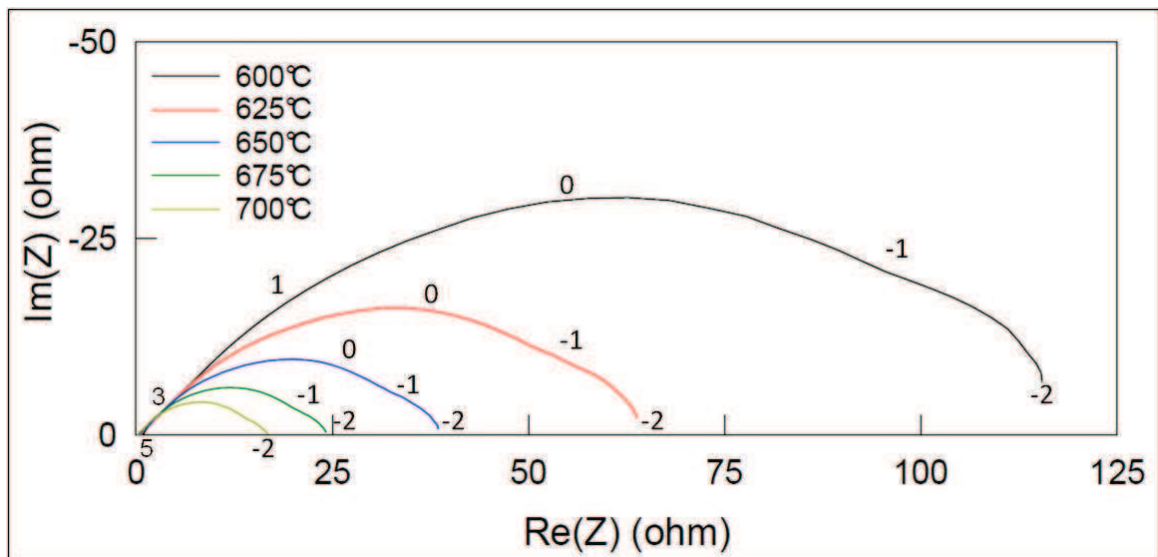


Figure 3-12 : Diagramme de Nyquist de la cellule LSM/ CGO sous air

Une diminution de la résistance cathodique est observée lorsque la température augmente ce qui est le phénomène attendu pour la cathode.

Les demi-cercles ont été modélisés par une résistance $R1$, représentant la contribution de l'électrolyte, suivie d'un couplage $R2/CPE2$ représentant la contribution de la cathode. Il semble que la contribution cathodique puisse être séparée dans ce cas avec une première partie entre 10^5Hz et 10^{-1}Hz et une deuxième partie entre 10^{-1}Hz et 10^2Hz , mais l'objectif étant plus de comparer les résistances de polarisation globales des cathodes entre elles que d'identifier les phénomènes électrochimiques, un seul ensemble R/CPE a été utilisé (Figure 3-13). Ce circuit électrique a été utilisé pour toutes les cellules étudiées.

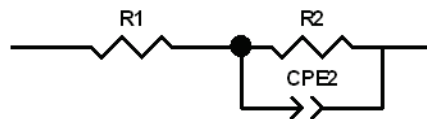


Figure 3-13 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des demi-cercles de la cellule LSM/ CGO

La résistance de polarisation est liée à la surface de l'électrode, elle s'exprime en $\Omega.\text{cm}^2$. Les résistances de polarisation (R_p) pour les trois atmosphères différentes sont présentées en fonction de la température de l'échantillon sur la Figure 3-14.

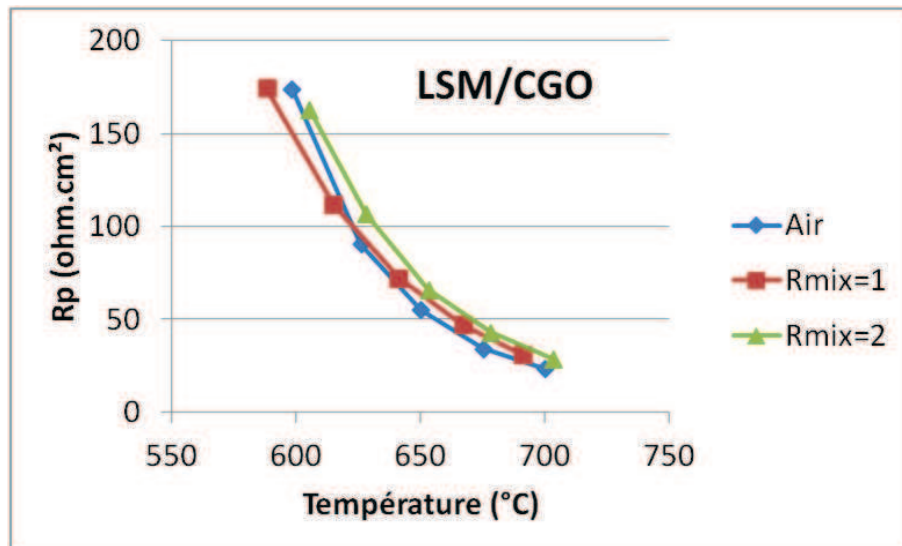


Figure 3-14 : Résistances de polarisation de la cathode LSM/ CGO sous air, $R_{mix} = 1$ et $R_{mix} = 2$ en fonction de la température de l'échantillon

Ces résultats indiquent qu'il y a une diminution de la résistance de polarisation lorsque la température augmente pour toutes les atmosphères étudiées. Il n'y a pas de différence significative entre les trois atmosphères, et l'activité catalytique de LSM vis-à-vis de la combustion du méthane ne semble pas affecter la résistance de polarisation. Les valeurs obtenues sont très élevées par rapport à celles qui sont attendues pour une cathode de pile à combustible qui sont de l'ordre de $0,1\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$. Cela semble provenir du matériau et de la mise en forme qui n'est pas optimisée.

2.4.2. Cathode LSCF/CGO

Les diagrammes de Nyquist de la cellule LSCF/ CGO sous air sont présentés Figure 3-15.

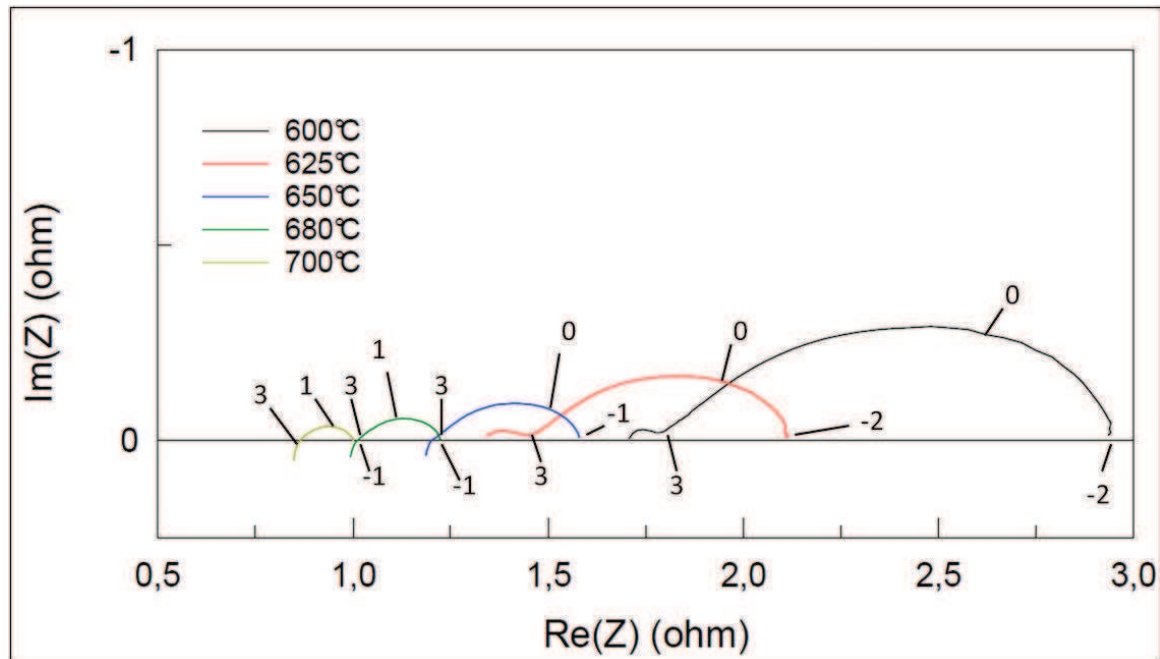


Figure 3-15 : Diagramme de Nyquist de la cellule LSCF/ CGO sous air

Il est possible ici de distinguer la contribution de l'électrolyte à haute fréquence. A haute température, un phénomène d'inductance apparaît quelquefois pour la contribution de l'électrolyte. Ce phénomène se traduit par une partie imaginaire positive dans les fréquences supérieures à 10^3Hz pour une température supérieure à 650°C . La résistance de polarisation de la cathode est attribuée au demi-cercle pour des

fréquences inférieures à 10^3Hz . De même que pour LSM/CGO, la résistance diminue lorsque la température augmente. La Figure 3-16 illustre les résultats obtenus.

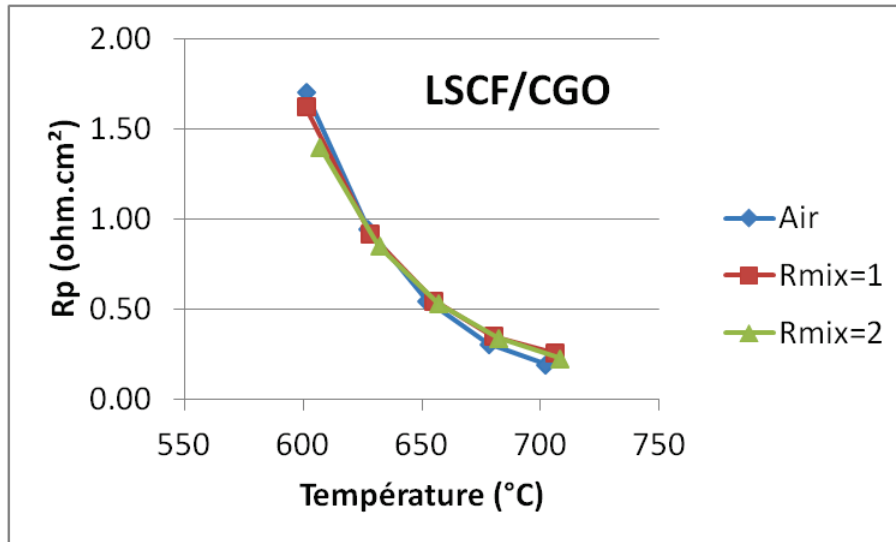


Figure 3-16 : Résistances de polarisation de la cathode LSCF/CGO sous air, $R_{mix} = 1$ et $R_{mix} = 2$ en fonction de la température de l'échantillon

Comme pour LSM/CGO, une diminution de R_p lorsque la température augmente est observée et les atmosphères étudiées ne semblent pas avoir une influence significative sur les valeurs de résistance de polarisation. Les valeurs de résistance de polarisation sont de l'ordre de $1\ \Omega\text{cm}^2$.

2.4.3. Cathode BSCF/CGO

Les résultats de la cellule BSCF/CGO sous air montrent la même tendance avec la température que les cathodes précédentes (Figure 3-17)

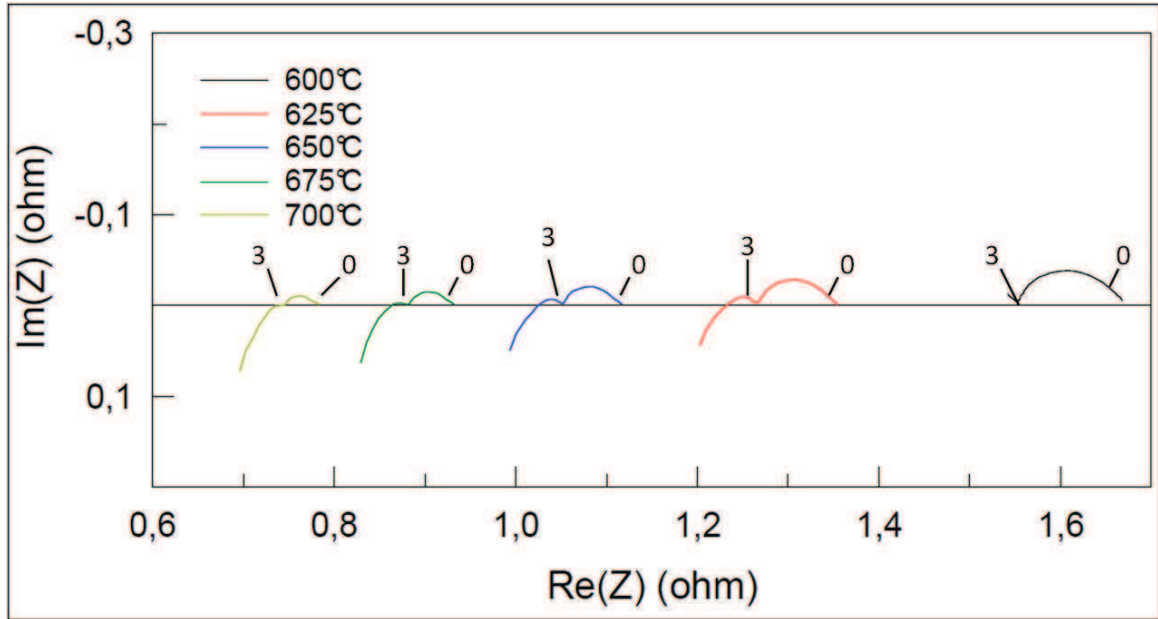


Figure 3-17 : Diagramme de Nyquist de la cellule BSCF/ CGO sous air

Les résistances de polarisation présentées Figure 3-18 sont ici influencées par l'atmosphère : la résistance de polarisation augmente lorsque R_{mix} augmente.

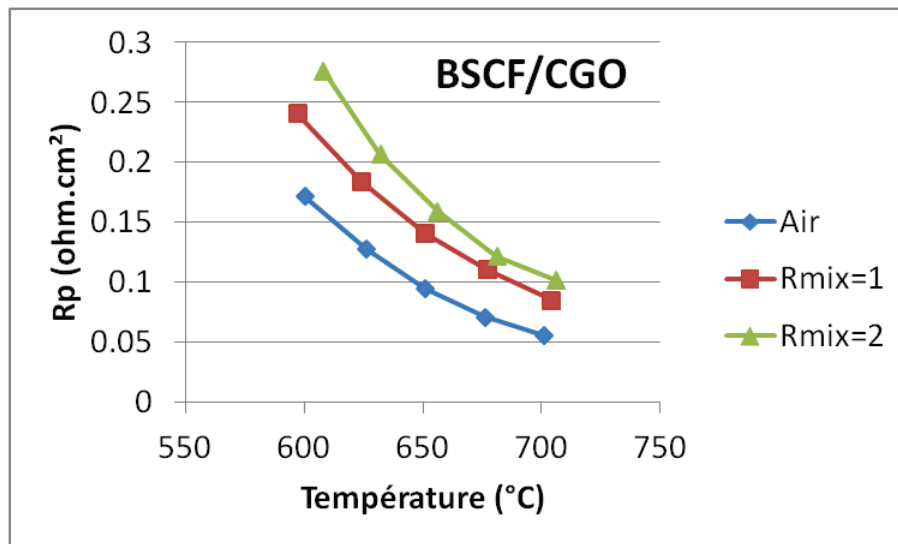


Figure 3-18 : Résistances de polarisation de la cathode BSCF/ CGO sous air, $R_{mix} = 1$ et $R_{mix} = 2$ en fonction de la température de l'échantillon

Cette augmentation est de l'ordre de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et peut s'expliquer de deux manières. Premièrement, la dégradation de BSCF est possible sous méthane/oxygène, mais les analyses de diffraction des rayons X sur les 2 faces après expérience ne montrent pas de dégradation du matériau BSCF. Comme la méthode de DRX ne permet pas d'identifier clairement une phase présente à moins de 5% dans le matériau, il n'est pas possible d'affirmer qu'il n'y a aucune dégradation de BSCF. Deuxièmement, cette augmentation de la résistance de polarisation avec R_{mix} pourrait s'expliquer par une activité catalytique provoquant une diminution locale de la pression partielle d'oxygène. Le fait que cette influence n'ait pas été observée pour les cathodes de LSM/CGO et de LSCF/CGO peut s'expliquer par le fait que l'influence du R_{mix} ($\sim 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) est négligeable par rapport aux résistances de polarisation de ces cathodes ($\sim 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour LSM/CGO et $\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour LSCF/CGO). Toutefois, les résistances de polarisation sont de l'ordre de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ce qui est satisfaisant pour une cathode de pile.

Les travaux de Napporn ont montré une tendance similaire de l'influence du R_{mix} (R_{in}) sur les résistances de polarisation d'une cathode LSM/YSZ (R_2) (Figure 3-19) [77]. Ce phénomène est attribué à l'activité catalytique de LSM qui est plus importante à R_{mix} élevé ce qui implique une diminution de la pression partielle d'oxygène. Cet effet n'est pas toujours aussi bien marqué pour des températures inférieures à 750°C mais il est toujours présent. Dans le cas de LSM, la dégradation de la cathode ne peut pas intervenir.

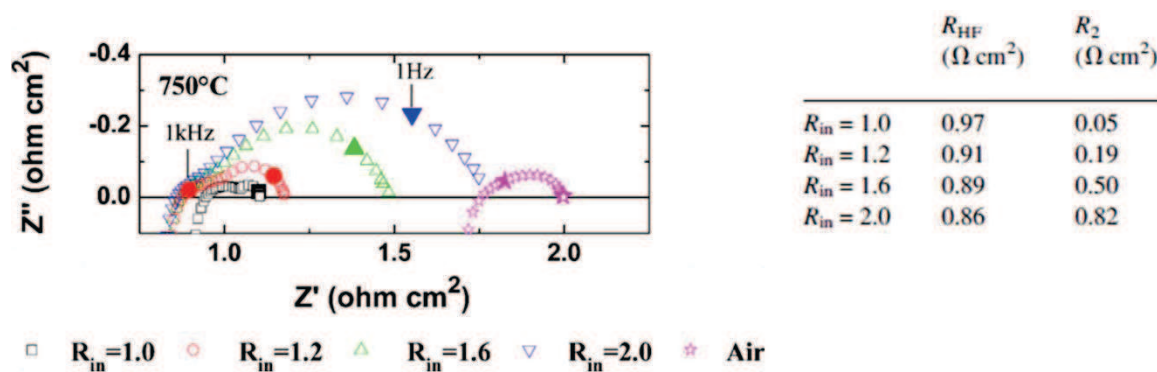


Figure 3-19 : Diagramme de Nyquist d'une cellule symétrique LSM/YSZ-YSZ-LSM/YSZ à 750°C sous différents R_{mix} à gauche et valeurs de résistance de polarisation de l'électrolyte (R_{HF}) et de la cathode (R_2) correspondantes à droite [77]

2.4.4. Cathode SSC/CGO

Les résultats de la cathode SSC/CGO sont similaires à ceux de la cathode BSCF/CGO (Figure 3-20 et 3-21).

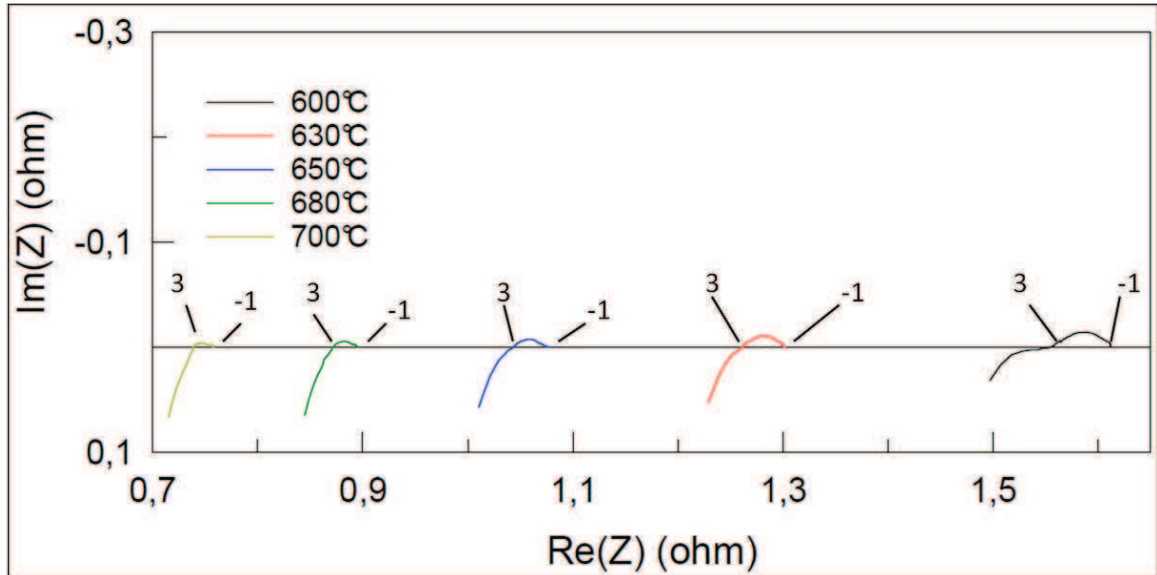


Figure 3-20 : Diagramme de Nyquist de la cellule SSC/CGO sous air

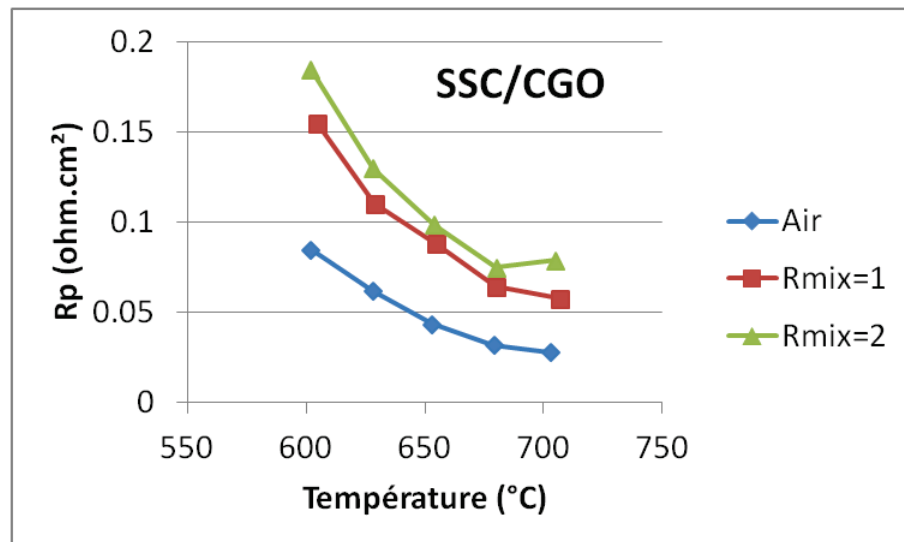


Figure 3-21 : Résistances de polarisation de la cathode SSC/CGO sous air, $R_{\text{mix}} = 1$ et $R_{\text{mix}} = 2$ en fonction de la température de l'échantillon

Il y a là aussi une augmentation des résistances de polarisation lorsque R_{mix} augmente. De même que pour BSCF/CGO, cela peut provenir de l'activité catalytique ou d'une possible dégradation du matériau SSC bien qu'aucune dégradation de SSC n'ait été observée par DRX.

2.4.5. Comparaison des cathodes

Seules les valeurs de polarisation obtenues sous air ont été comparées (Figure 3-22).

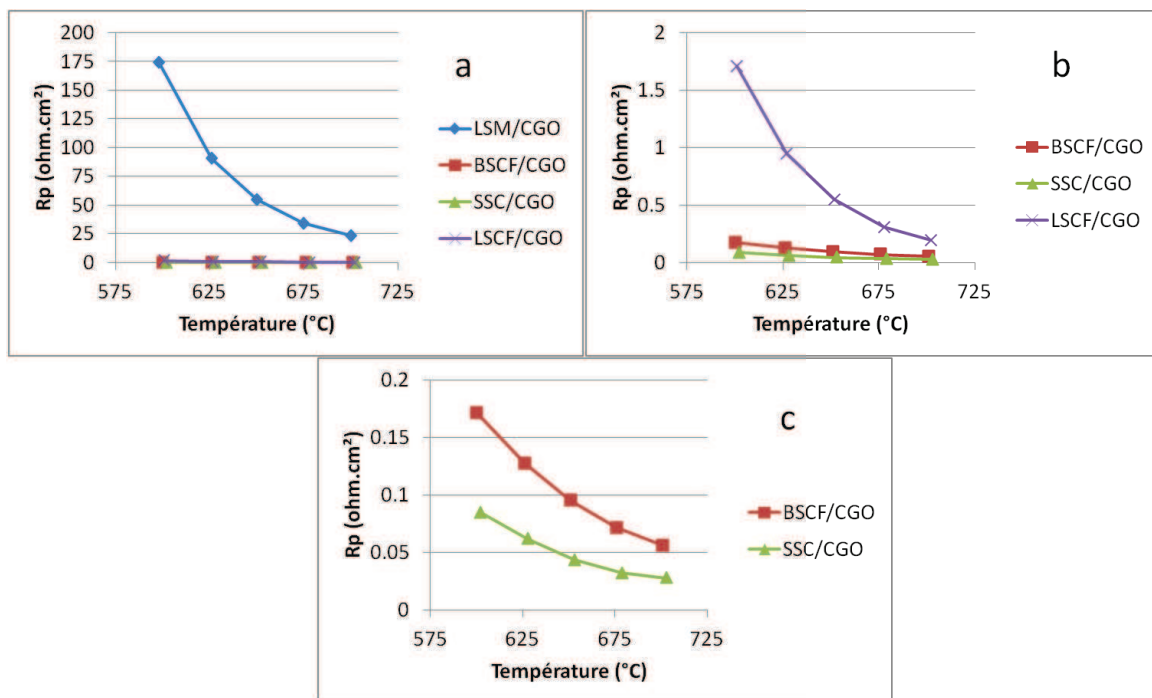


Figure 3-22 : Comparaison des résistances de polarisation des 4 cathodes (a), de LSCF/CGO, SSC/CGO et BSCF/CGO (b) et de BSCF/CGO et SSC/CGO (c)

Cette comparaison indique que la cathode LSM/CGO a une résistance de polarisation beaucoup plus élevée que les autres cathodes sur toute la gamme de température étudiée. La cathode LSCF/CGO a une résistance de polarisation supérieure à celle de BSCF/CGO qui est elle-même supérieure à celle de SSC/CGO. Les valeurs à 650 °C sont données dans le tableau 3-5 ainsi que leur facteur multiplicatif avec pour référence la cathode SSC/CGO.

Tableau 3-5 : Valeurs des résistances de polarisation à 650°C

Cathode	SSC/ CGO	BSCF/ CGO	LSCF/ CGO	LSM/ CGO
Résistance de polarisation à 650°C (Ωcm^2)	0,05	0,1	0,5	50
Facteur multiplicatif pour la référence SSC/ CGO	$\times 1$	$\times 2$	$\times 10$	$\times 1000$

Beaucoup d'études montrent que la microstructure des électrodes a un effet sur la résistance de polarisation. La microstructure des cathodes a donc été observée au MEB (Figure 3-23).

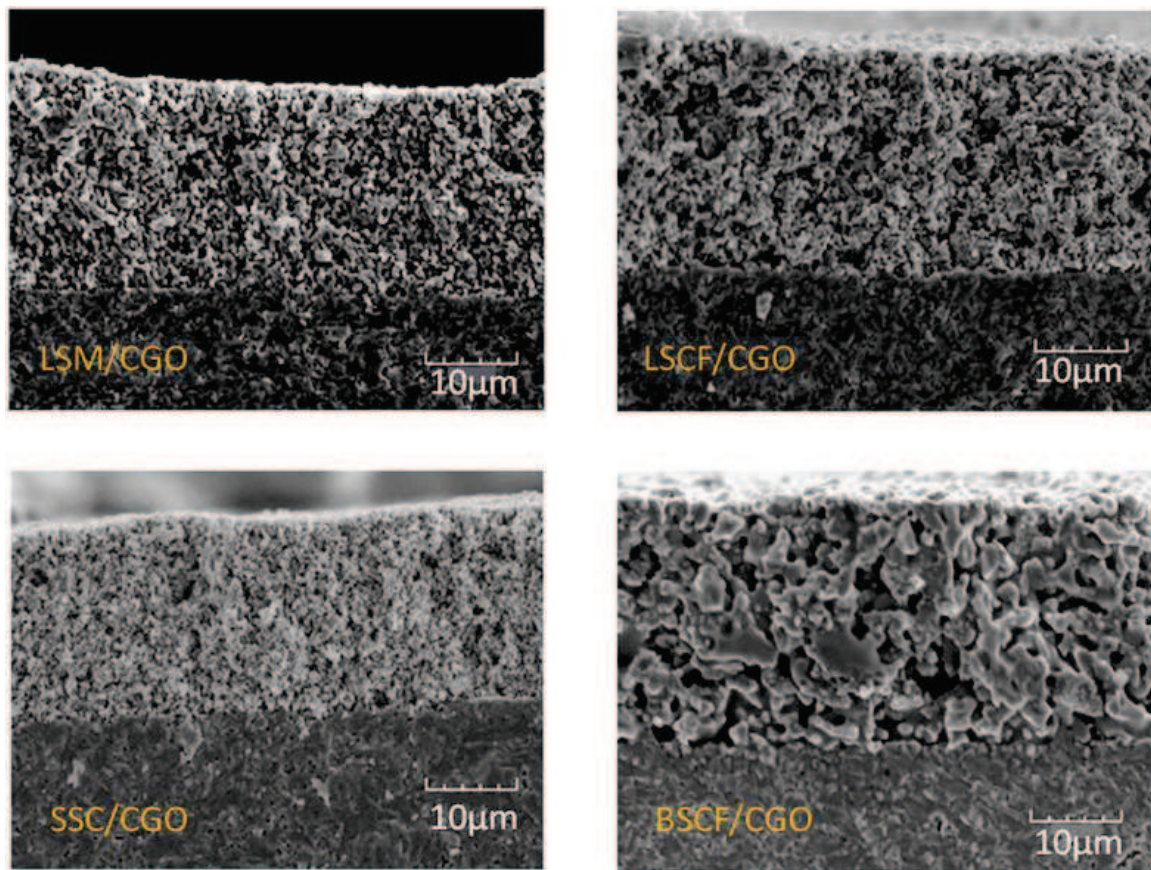


Figure 3-23 : Microstructure (MEB) des cathodes LSM/ CGO , LSCF/ CGO , SSC/ CGO et BSCF/ CGO

Ces micrographies montrent que les cathodes ont une épaisseur similaire d'environ 20 μm . Aucune mesure de porosité et de taille de pore n'a été effectuée ce qui ne permet pas de conclure précisément sur l'influence de la microstructure des cathodes au niveau de leurs résistances de polarisation. Néanmoins, la nature du matériau semble ici avoir une influence importante car sans optimisation de la microstructure, les matériaux avec une conductivité mixte (LSCF, SSC et BSCF) permettent d'obtenir les résistances de polarisation les plus faibles. Concernant la cathode LSM/CGO, une optimisation de la microstructure est nécessaire.

L'équipe de Napporn a optimisé une cathode à base de LSM en déposant une couche fonctionnelle, composée de 50% en masse de LSM et de 50% en masse de YSZ, puis une couche de contact composée seulement de LSM et en optimisant la température de frittage [77]. La plus petite valeur de résistance de polarisation qu'ils obtiennent sous air est de $0,25 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ à 750°C (Figure 3-19). Cette valeur est bien meilleure que celle obtenue ici pour la cathode LSM/CGO. Cependant, les résistances de polarisation de SSC/CGO ($0,06 \text{ } \Omega\text{cm}^2$), de BSCF/CGO ($0,09 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) et de LSCF/CGO ($0,20 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) sont inférieures à $0,25 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ et ce dès 700°C .

Concernant ce critère de résistance de polarisation cathodique, même si une amélioration de la cathode LSM/CGO est possible, il semble plus aisé de travailler avec les autres cathodes qui n'ont également pas été optimisées pour l'application monochambre à savoir LSCF/CGO, SSC/CGO et BSCF/CGO.

2.5. Conclusion sur les cathodes

Un résumé comparatif des cathodes au niveau de leurs activités catalytiques, stabilités, conductivités électriques et résistances de polarisation est présenté dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : récapitulatif des bonnes (+) et mauvaises (-) propriétés des cathodes étudiées pour une application aux piles monochambres.

Cathode	LSM	BSCF	LSCF	SSC
Activité catalytique	-	+	-	+
Stabilité	+	-	+	-
Conduction électrique	-	-	+	++
Résistance de polarisation	-	++	+	+++

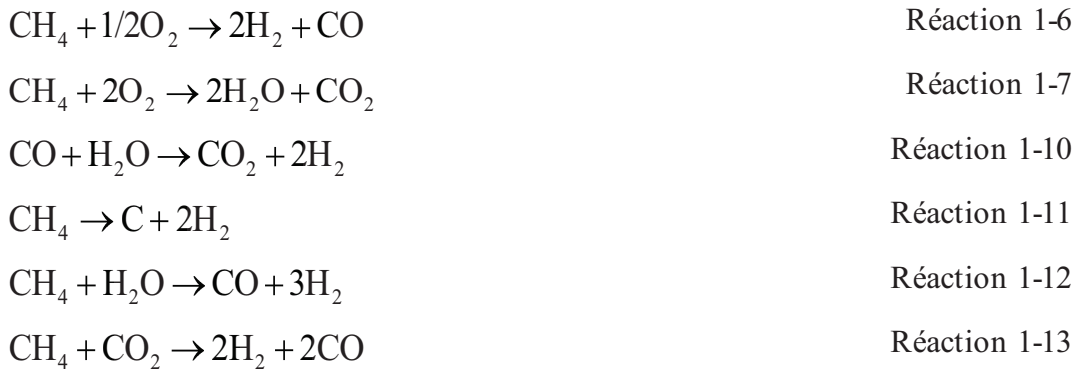
Les résultats obtenus indiquent que la cathode à base de SSC semble être la plus adaptée pour une pile monochambre, mais cette cathode se dégrade. La cathode à base de LSCF affiche un bon compromis entre stabilité et propriétés catalytique, électrique et électrochimique. L'étude de ces 4 cathodes sur pile complète permettra de vérifier cette conclusion. Avant l'étude de pile, une étude de l'anode a été réalisée afin d'analyser son comportement sous méthane.

3. Etude de l'anode

L'anode d'une pile monochambre a pour rôle de catalyser la réaction de combustion partielle du méthane puis l'électro-oxydation de l'hydrogène produit. Le nickel est utilisé comme catalyseur pour l'anode, mais ce métal s'oxyde dans certaines conditions de température et de pression partielle d'oxygène. G. Gadacz avait ainsi mis en évidence une température limite en dessous de laquelle le nickel s'oxyde dans un mélange propane/ oxygène [3]. Il est donc intéressant d'analyser le comportement du nickel en présence d'un mélange méthane/ oxygène. Cette analyse sera effectuée par une étude catalytique de la poudre de nickel.

Pour cette étude, 15mg de poudre de NiO sont dispersés dans environ 100mg d'alumine et placés dans le dispositif de catalyse et montés à 700°C, le NiO est ensuite réduit sous hydrogène dilué à 10%. Après l'étape de réduction, une étape de stabilisation de la température est effectuée sous argon avant l'étude sous mélange méthane/ oxygène. Le flux de gaz est ensuite modifié afin d'étudier l'influence du

rapport méthane/oxygène lors d'un palier à 700°C puis lors d'une descente en température du four à une vitesse de 5°C.min⁻¹. Le débit total est fixé à 15L.h⁻¹. La température au niveau de la poudre et les analyses de gaz permettent de suivre les réactions se produisant au voisinage de la poudre. Le premier R_{mix} étudié est égal à 2. Une nouvelle quantité de poudre de NiO est ensuite utilisée pour l'étude sous $R_{\text{mix}} = 1,5$ et 1. Les réactions attendues sont les combustions totale et partielle du méthane (Réactions 1-6 et 1-7), le « water gas shift » (Réaction 1-10) et les différents reformages du méthane sont également envisageables (Réactions 1-11, 1-12 et 1-13).



3.1. Etude catalytique sous $R_{\text{mix}}=2$

3.1.1. Introduction de $R_{\text{mix}}=2$ pendant le palier à 700°C

La Figure 3-24 présente l'évolution de la température de la poudre entre l'étape de stabilisation sous argon et l'introduction du mélange gazeux $R_{\text{mix}} = 2$ à $t = 4$ minutes. La température sous argon après stabilisation est inférieure à celle du four et après le passage sous $R_{\text{mix}} = 2$, la température de la poudre augmente rapidement. L'écart de température est de 60°C. Des analyses de gaz ont été effectuées à 4, 8 et 12 minutes et sont présentées Figure 3-25.

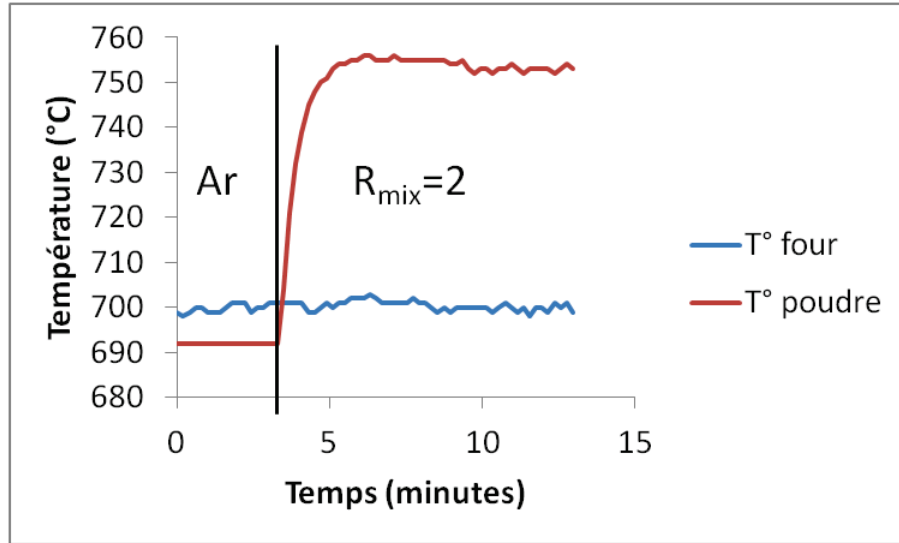


Figure 3-24 : Evolution de la température du four et de la poudre lors du passage de l'Argon à $R_{\text{mix}} = 2$

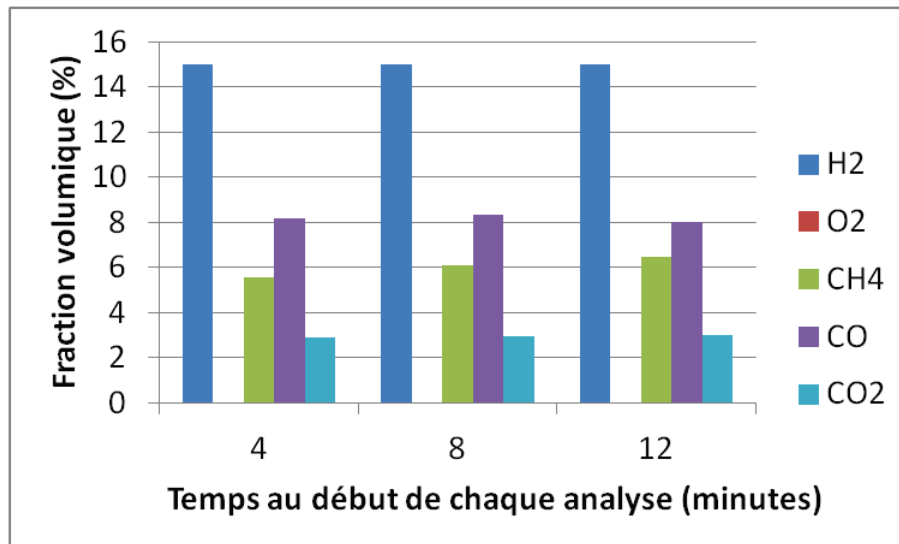


Figure 3-25 : Fractions volumiques des gaz analysés à 4, 8 et 12 minutes pour $R_{\text{mix}} = 2$

La fraction volumique de l'hydrogène mesurée dépasse le seuil de saturation du μGC qui est de 15% pour ce gaz. Une valeur de 15% a été attribuée à la fraction volumique de l'hydrogène lorsque le seuil a été dépassé ce qui est le cas pour le palier à 700°C pour $R_{\text{mix}} = 2$. Dans un premier temps, la fraction volumique de l'eau n'a pas été calculée, les fractions volumiques présentées ici sont celles directement fournies par le μGC .

Juste après le passage à $R_{\text{mix}} = 2$, le nickel catalyse les combustions partielle et totale du méthane avec une consommation totale de l'oxygène. Ces réactions exothermiques provoquent une augmentation de la température observée à la figure 3-24. Les fractions volumiques des gaz n'évoluent pas de façon significative entre la première mesure et la troisième mesure, ce qui indique que le système atteint rapidement un certain équilibre bien que la première analyse à 4 minutes n'ait pas été effectuée pour une température stable.

3.1.2. Descente en température

La température du four a été ensuite descendue à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ afin de mesurer la température limite pour laquelle le nickel ne catalyse plus la réaction de combustion partielle du méthane. L'évolution de la température du four et de la poudre pendant cette descente est présentée Figure 3-26. Ces résultats montrent une chute rapide de la température à partir d'une température de poudre de 625°C . Des analyses de gaz ont été effectuées toutes les 4 minutes environ pendant cette descente en température (Figure 3-27).

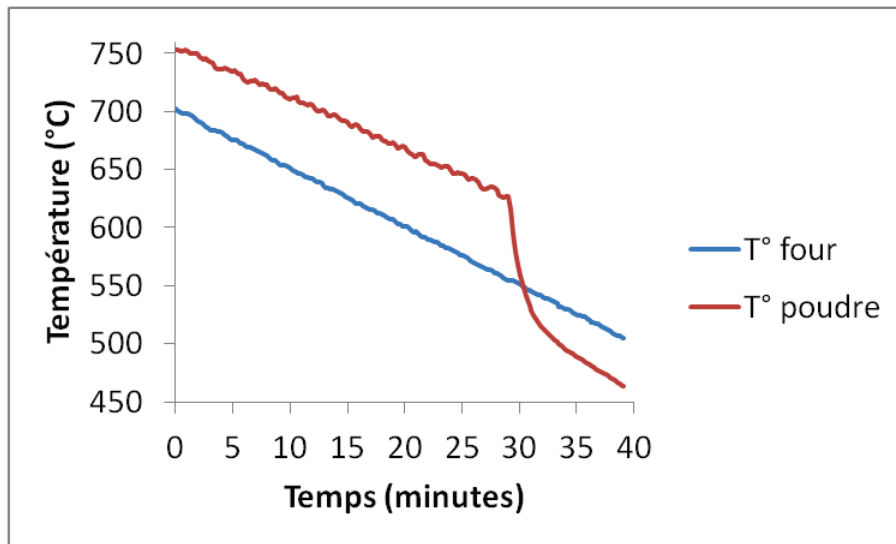


Figure 3-26 : Evolution des températures du four et de la poudre pendant la descente à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour $R_{\text{mix}} = 2$

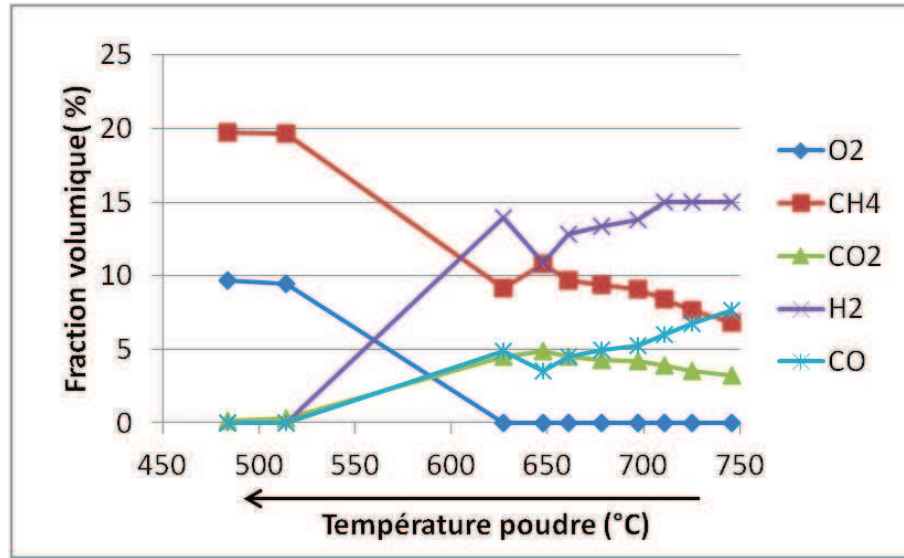


Figure 3-27 : Evolution des fractions volumiques des gaz pendant la descente à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour $R_{\text{mix}} = 2$

L'analyse des gaz reflète l'évolution de la température de la poudre : les réactions de combustion ont lieu au-dessus de 625°C et s'arrêtent en dessous de 625°C . Dans la zone 625°C - 750°C , on note aussi qu'à priori, la réaction de combustion partielle est favorisée pour des températures supérieures à 670°C par rapport à la combustion totale car la fraction volumique du monoxyde de carbone est supérieure à celle du dioxyde de carbone. Lorsque la température diminue, les fractions volumiques de l'hydrogène et du monoxyde de carbone diminuent et celle du dioxyde de carbone augmente, ceci est en accord avec ce que prévoit la thermodynamique qui indique que la combustion partielle est favorisée par rapport à la combustion totale à haute température (Figure 1-8). Cette analyse peut s'effectuer dans le cas du méthane : dans la zone 625°C - 750°C , la fraction volumique de méthane augmente lorsque la température diminue, ce qui indique que la combustion partielle est favorisée à haute température puisque pour la même quantité d'oxygène consommé, plus de méthane est consommé par la combustion partielle que par la combustion totale.

Cette première analyse des résultats indique la tendance des réactions en fonction de la température mais ne permet pas de quantifier précisément les réactions qui ont lieu. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des réactions catalytiques de l'anode, une analyse plus précise des réactions chimiques a été réalisée.

3.1.3. Analyses des réactions chimiques

Afin de mieux comprendre ce qui se passe au niveau des réactions pour les températures où le nickel présente une activité catalytique importante, la fraction volumique de l'eau au niveau du lit catalytique a été calculée ainsi que toutes les fractions volumiques des autres gaz. Les températures au-delà de 700°C n'ont pas été prises en compte à cause de la saturation de l'hydrogène. L'équation 2-6, utilisant un bilan de matière sur l'élément hydrogène a été utilisée.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2n_{\text{totGC}} \times \left(\frac{n(\text{CH}_4)_i}{n_{\text{totGC}}} - X_{\text{CH}_4} - \frac{X_{\text{H}_2}}{2} \right) \quad \text{Equation 2-6}$$

Afin de calculer n_{totGC} grâce à l'équation 2-9, le dépôt de carbone doit être négligeable. Or un dépôt de carbone est possible avec la réaction 1-11. La quantité de carbone déposée a donc été calculée avec l'équation 2-13 afin de vérifier s'il est négligeable. Pour cette équation la quantité de matière n_{totGC} a été calculée à partir de la pression de vapeur saturante de l'eau au niveau du μGC (équation 2-8). Comme la pression de vapeur saturante dépend de la température, des températures de 27°C, 25°C et 18°C ont été considérées. Les valeurs de vitesse de dépôt de carbone sont données dans le tableau 3-7 pour des valeurs de pression de vapeur saturante de 0.021 bar (18°C), de 0,030 bar (25°C) et de 0,035 bar (27°C). Ces calculs ont été effectués pour les cinq températures de l'étude à $R_{\text{mix}} = 2$ lorsque l'hydrogène ne sature pas et avant le décrochage c'est-à-dire entre 700°C et 625°C.

Tableau 3-7 : Vitesse de dépôt de carbone solide à différentes température selon la pression de vapeur saturante de l'eau choisie

Température de la poudre	627°C	648°C	661°C	678°C	697°C
$n(\text{C}_s) P_{\text{sat}} = 0,035 \text{ bar (mol.h}^{-1}\text{)}$	0,0011	0,0001	0,0010	0,0007	0,0009
$n(\text{C}_s) P_{\text{sat}} = 0,030 \text{ bar (mol.h}^{-1}\text{)}$	0,0017	0,0008	0,0016	0,0014	0,0015
$n(\text{C}_s) P_{\text{sat}} = 0,021 \text{ bar (mol.h}^{-1}\text{)}$	0,0028	0,0019	0,0028	0,0025	0,0027

Ces valeurs peuvent être considérées comme négligeables devant les débits molaires des autres espèces. En effet, le débit molaire de CO_2 à 746°C, qui est le plus faible débit

mesurable avant la chute d'activité catalytique, est égal à $0,023 \text{ mol.h}^{-1}$. Le dépôt de carbone sera donc négligé pour les prochains calculs.

Le calcul des fractions volumiques dont celle de l'eau a donc pu être effectué avec les équations 2-6 et 2-9 pour les températures où l'hydrogène ne sature pas (Figure 3-28).

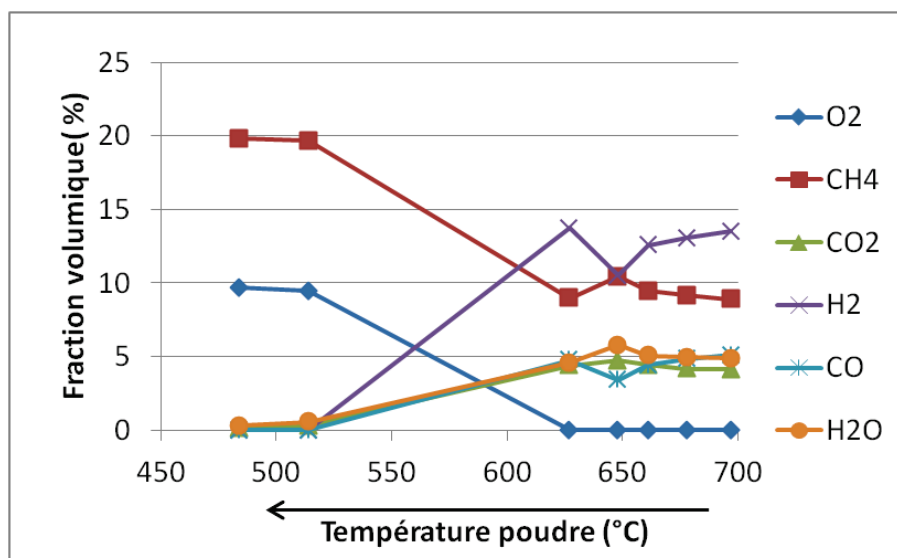


Figure 3-28 : Fraction volumique après calcul de l'eau vapeur au niveau du lit catalytique en fonction de la température de la poudre

Ce graphique nous montre que la fraction volumique de l'eau est très proche de celle du CO_2 . Or, le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ est égal à 2 lorsque seules les combustions totale et partielle ont lieu. De plus, la fraction volumique de l'hydrogène est plus de 2 fois supérieure à celle du CO ce qui n'est pas compatible avec les réactions de combustion seules. Le rapport H_2/CO est en effet compris entre 2,7 et 3. Au moins une troisième réaction a donc lieu.

Compte tenu du grand nombre de réactions possibles, il est fort probable que plusieurs réactions interviennent. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des réactions, seulement trois réactions seront considérées. Parmi ces réactions, les combustions partielle et totale du méthane seront toujours considérées et la troisième réaction sera choisie afin de représenter le plus possible les fractions volumiques obtenues. Une vérification sera effectuée pour vérifier si la troisième réaction choisie est réaliste ou non.

Lorsque la catalyse des réactions a lieu, la totalité de l'oxygène est consommée. Ceci semble favoriser les réactions de reformage du méthane qui ne sont pas prioritaires en présence d'oxygène (Figure 1-9). La possibilité d'une réaction de reformage est donc envisageable concernant cette troisième réaction. L'hydrogène produit par cette troisième réaction doit être au moins 2 fois supérieur au monoxyde de carbone produit et seules les réactions 1-10, 1-11, 1-12 remplissent cette condition.

Compte tenu des enthalpies libres des réactions possibles (Figure 1-10), les combustions partielle et totale sont considérées comme les seules réactions consommant l'oxygène. Une fois ces réactions effectuées, le système est alors composé de CH_4 , d' H_2 , de CO_2 , de CO et d' H_2O . D'après la Figure 1-9, les réactions privilégiés entre 650°C et 700°C sont celles du reformage du méthane. Le reformage avec le CO_2 a été écarté puisqu'il produit autant d'hydrogène que de monoxyde de carbone. Il semble que ce soit le « steam reforming » qui soit favorisé ici, puisqu'il consomme de l'eau et produit 3 fois plus d'hydrogène que de CO.

L'hypothèse que seules ces trois réactions ont lieu (1-6, 1-7, 1-12) est posée ici afin de calculer la contribution de chaque réaction en fonction de la température. Pour cela, un tableau d'avancement a d'abord été établi (Tableau 3-8).

Tableau 3-8 : Tableau d'avancement pour les réactions 1-6, 1-7 et 1-12

CH_4	+	2O_2	\rightarrow	CO_2	+	$2\text{H}_2\text{O}$
-a		-2a		a		2a
2CH_4	+	O_2	\rightarrow	2CO	+	4H_2
-2b		-b		2b		4b
CH_4	+	H_2O	\rightarrow	CO	+	3H_2
-c		-c		c		3c

La quantité de matière de chaque composé est alors mise en équation :

$$n(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_4)_i - a - 2b - c \quad \text{Equation 3-4}$$

$$n(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)_i - 2a - b \quad \text{Equation 3-5}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2a - c \quad \text{Equation 3-6}$$

$$n(\text{CO}_2) = a \quad \text{Equation 3-7}$$

$$n(\text{H}_2) = 4b + 3c \quad \text{Equation 3-8}$$

$$n(\text{CO}) = 2b + c \quad \text{Equation 3-9}$$

La valeur de a est directement donnée par la quantité de CO_2 (équation 3-7), comme les fractions volumiques de l'oxygène sont égales à zéro au-dessus de 625°C , l'équation 3-5 sera utilisée pour déterminer b , et l'équation 3-4 pour déterminer c . Ces équations deviennent :

$$a = n(\text{CO}_2) \quad \text{Equation 3-10}$$

$$b = n(\text{O}_2)_i - 2n(\text{CO}_2) - n(\text{O}_2) \quad \text{Equation 3-11}$$

$$c = n(\text{CH}_4)_i + 3n(\text{CO}_2) - 2n(\text{O}_2)_i + 2n(\text{O}_2) - n(\text{CH}_4) \quad \text{Equation 3-12}$$

Les valeurs de a , b et c pour les températures comprises entre 625°C et 700°C sont calculées en mol.h^{-1} dans le tableau 3-9 :

Tableau 3-9 : Avancement des réactions de combustion totale (a), partielle (b) et « steam reforming » (c) en fonction de la température

Température de la poudre	627°C	648°C	661°C	678°C	697°C
$a \text{ (mol.h}^{-1}\text{)}$	0,030	0,032	0,030	0,029	0,028
$b \text{ (mol.h}^{-1}\text{)}$	0,002	-0,001	0,002	0,005	0,006
$c \text{ (mol.h}^{-1}\text{)}$	0,029	0,025	0,026	0,023	0,024

La valeur négative de b à 648°C n'est pas valable physiquement, une autre réaction semble donc avoir lieu. La réaction de combustion partielle ne pouvant pas se produire en sens inverse, la valeur de -0,001 pour b à 648°C sera remplacée par 0 pour la suite des calculs. Le système de six équations à trois inconnues précédent a été résolu en utilisant trois équations, et il est possible de valider ces solutions en utilisant les trois autres équations. Les débits molaires de H_2 , CO et H_2O ont donc été calculés avec les avancements a , b et c ($n(\text{X})_{\text{calc}}$) ont été comparés à ceux obtenus réellement ($n(\text{X})_{\text{exp}}$) (Tableau 3-10).

Tableau 3-10 : Comparaison des débits molaires de H_2 , CO et H_2O , calculés avec les taux d'avancement a, b et c, avec ceux obtenus réellement.

Température de la poudre	627°C	648°C	661°C	678°C	697°C
$n(H_2)_{calc} (mol.h^{-1})$	0,095	0,069	0,086	0,090	0,094
$n(H_2)_{exp} (mol.h^{-1})$	0,095	0,071	0,086	0,090	0,093
$n(CO)_{calc} (mol.h^{-1})$	0,033	0,023	0,030	0,033	0,035
$n(CO)_{exp} (mol.h^{-1})$	0,033	0,023	0,030	0,033	0,035
$n(H_2O)_{calc} (mol.h^{-1})$	0,031	0,039	0,035	0,034	0,033
$n(H_2O)_{exp} (mol.h^{-1})$	0,032	0,041	0,035	0,034	0,034

Ces valeurs indiquent une bonne corrélation entre $n(X)_{calc}$ et $n(X)_{exp}$. L'hypothèse que seules les réactions 1-6, 1-7 et 1-12 ont lieu, semble donc réaliste mais n'est cependant pas tout à fait exacte en regardant les débits molaires de l'eau et de l'hydrogène qui diffèrent légèrement. Une autre réaction se produit de façon minoritaire. Malheureusement, les autres réactions envisagées au début de cette partie sont des combinaisons des réactions 1-6, 1-7 et 1-12 excepté la réaction 1-11 produisant un dépôt de carbone. L'ajout d'une autre réaction ne permet donc pas d'obtenir une solution unique mathématiquement puisque une inconnue est ajoutée au système d'équations sans ajouter d'équation.

Même si la valeur de b n'est pas valable à 648°C et même s'il y a une légère différence pour les débits molaires de l'eau, ces trois réactions apparaissent tout de même majoritaires par rapport aux autres. Les valeurs de a, b et c seront donc utilisées pour calculer dans quelles proportions ont lieu les trois réactions. La Figure 3-29 présente comment le méthane va préférentiellement réagir en fonction de la température.

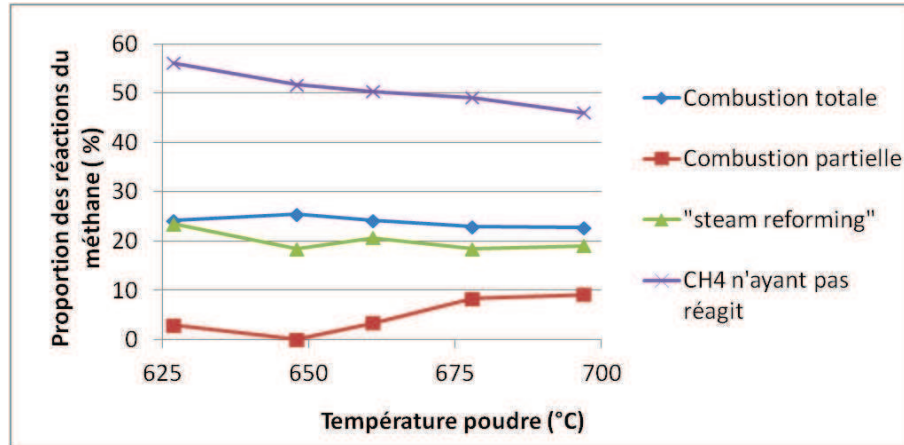


Figure 3-29 : Proportion des réactions du méthane en fonction de la température de la poudre

Ce graphique indique qu'environ 50% du méthane ne réagit pas et qu'il a plus tendance à réagir à haute température (cette tendance se vérifie jusqu'à 746°C (Figure 3-27), température où le méthane réagit à 66%). Afin d'observer plus en détail ce qu'il advient du méthane ayant réagi, la proportion des réactions du méthane ayant réagi est présentée Figure 3-30.

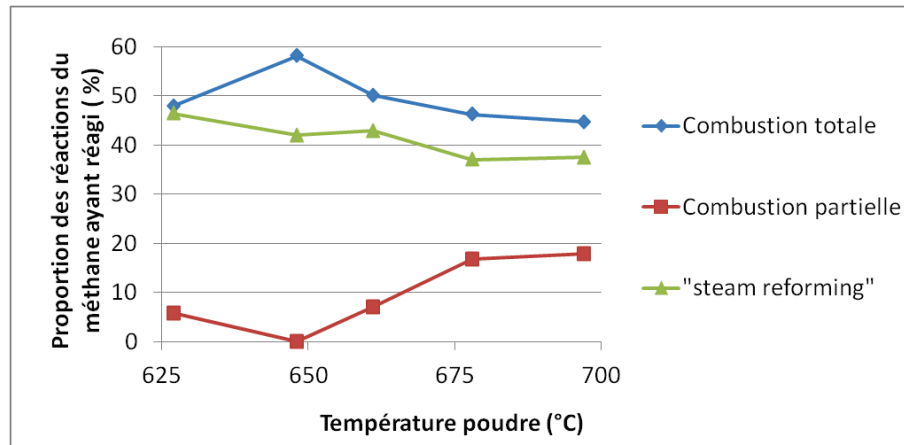


Figure 3-30 : Proportion des réactions du méthane ayant réagi en fonction de la température de la poudre

Les réactions principales sont la combustion totale et le « steam reforming » et non pas la combustion partielle. La proportion de la combustion partielle augmente avec la température au détriment de la combustion totale ce qui est en accord avec la thermodynamique. Cependant, à 700°C, la réaction de combustion partielle n'est toujours pas majoritaire par rapport à la combustion totale et ce même dans les conditions où la combustion partielle est favorisée ($R_{\text{mix}} = 2$).

Les études où les gaz sont analysés en sortie de cellule s'intéressent principalement à la quantité d'hydrogène produit. La provenance de l'hydrogène produit a donc été étudiée (Figure 3-31).

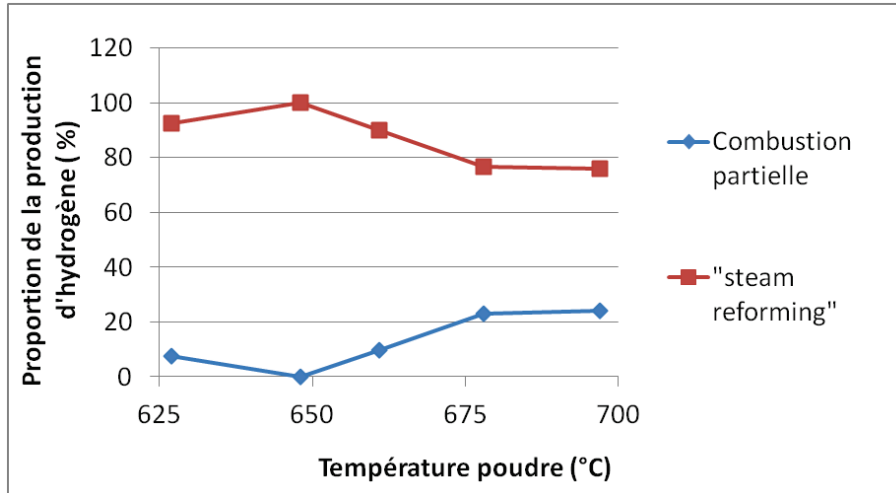


Figure 3-31 : Proportion de la production d'hydrogène selon les réactions de combustion partielle et « steam reforming » en fonction de la température

Ces résultats montrent que l'hydrogène produit provient à environ 80% du « steam reforming » et seulement à environ 20% de la combustion partielle pour les températures de 678°C et 697°C.

Les fractions volumiques des gaz mesurées à 627°C juste avant le décrochement ont des valeurs inattendues avec une augmentation d'H₂ et de CO et une diminution de CO₂, d'H₂O et de CH₄. Ce phénomène ne semble pas être un artefact de mesure puisqu'il a également été observé pour $R_{\text{mix}} = 1,5$ (cf. §3.2.). Cette étude n'est pas suffisante pour pouvoir donner une explication à ce phénomène particulier.

Le phénomène qui provoque l'arrêt des réactions est difficilement identifiable. Il peut s'agir d'une oxydation locale du nickel, d'un effet de la température qui est trop basse pour « amorcer » les réactions ou alors d'un dépôt de carbone bloquant les sites catalytiques du nickel (le reformage direct du méthane est favorisé par rapport aux autres reformages dans une gamme de température intermédiaire (550°C-650°C, Figure 1-9)). Aucune analyse de la poudre de nickel après les tests n'a été menée. G. Gadacz avait détecté de l'oxyde de nickel par diffraction des rayons X sur la poudre après une descente en température sous mélange propane/oxygène, cependant, le nickel

métallique était présent de façon majoritaire [3]. Néanmoins, il est difficile de savoir si cet oxyde de nickel est la cause ou la conséquence de l'arrêt des réactions.

Une étude plus approfondie permettrait peut-être de mieux comprendre l'augmentation des fractions volumiques de l' H_2 et du CO juste avant la chute de température et le mécanisme qui engendre l'arrêt des réactions. Pour cette nouvelle étude, la quantité de matière totale au niveau du μGC devra être calculée avec l'équation 2-7 grâce à un étalonnage de l'azote. Il serait intéressant d'effectuer une descente plus lente en température afin d'observer l'évolution des fractions volumiques juste avant le décrochement en température.

3.2. Etude catalytique sous $R_{mix}=1,5$

De manière similaire à l'étude sous $R_{mix}=2$, la température de la poudre augmente sous mélange méthane/ oxygène avec un ΔT de $65^\circ C$ (Figure 3-32) et les analyses de gaz ne montrent pas une évolution significative des fractions volumiques (Figure 3-33).

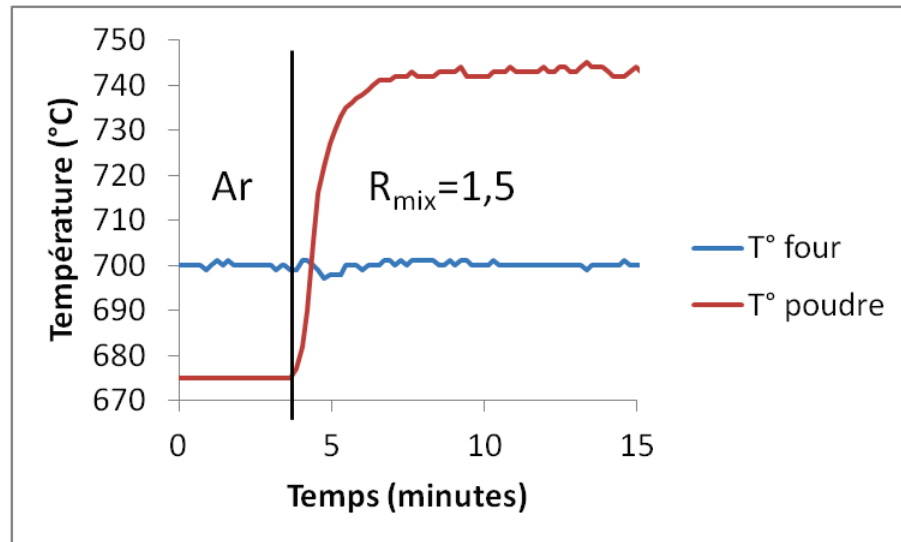


Figure 3-32 : Evolution de la température du four et de la poudre lors du passage
Ar/ $R_{mix}=1,5$

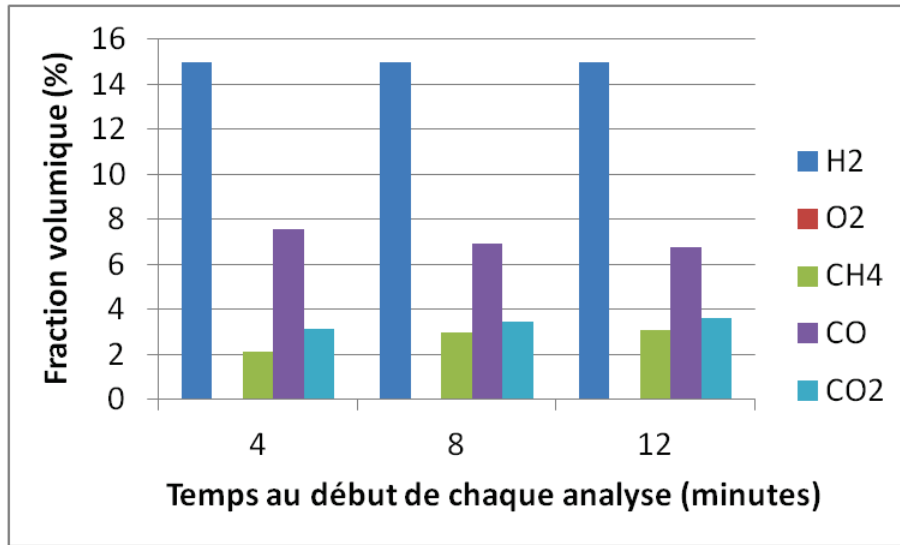


Figure 3-33 : Fractions volumiques des gaz analysés à 4, 8 et 12 minutes pour

$$R_{\text{mix}} = 1,5$$

L'évolution des températures du four et de la poudre lors de la descente à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ est présentée Figure 3-34. Le décrochement est observé pour une température de poudre de 645°C , température en-dessous de laquelle s'atténue fortement l'activité catalytique du nickel (Figure 3-35).

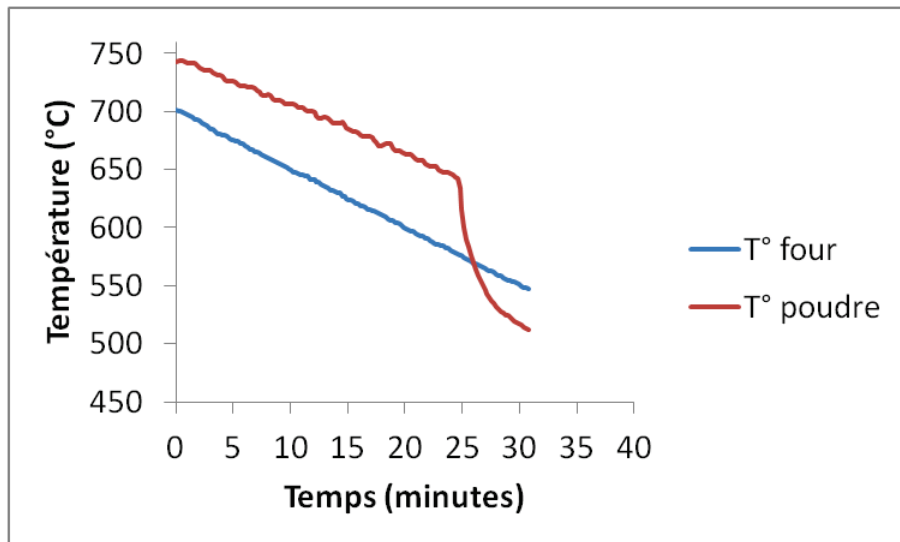


Figure 3-34 : Evolution des températures du four et de la poudre pendant la descente à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour $R_{\text{mix}} = 1,5$

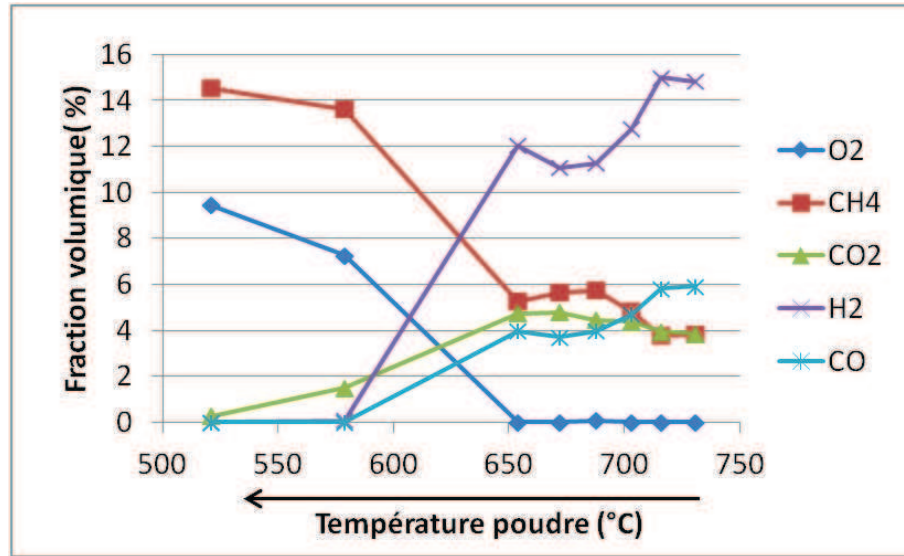


Figure 3-35 : Evolution des fractions volumiques des gaz pendant la descente à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour $R_{\text{mix}} = 1,5$

De la même manière que pour $R_{\text{mix}} = 2$, les fractions volumiques ont été calculées en tenant compte de l'eau vapeur (Figure 3-36).

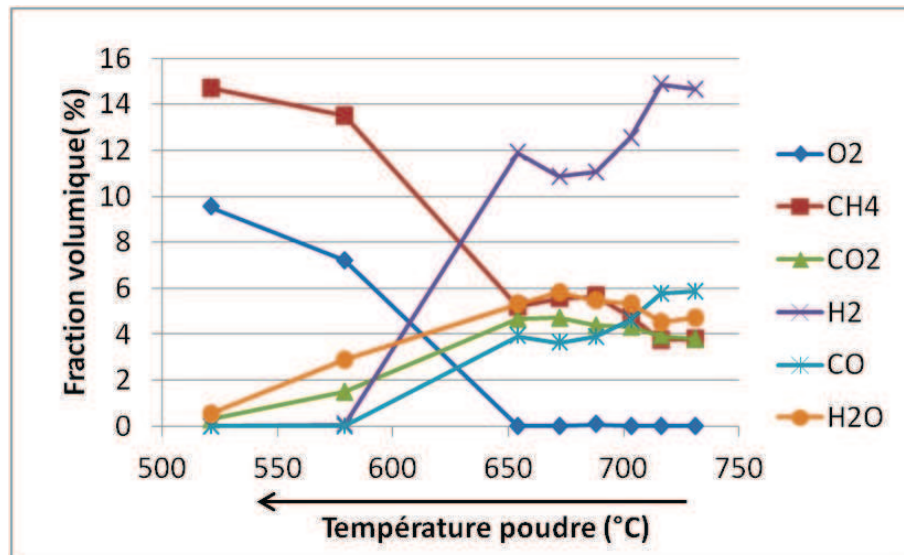


Figure 3-36 : Fraction volumique des gaz après le calcul tenant compte de la condensation de l'eau en fonction de la température

Les fractions volumiques de l'eau et de l'hydrogène suivent la même tendance que pour $R_{\text{mix}}=2$ à savoir $X_{\text{H}_2\text{O}}/X_{\text{CO}_2} < 2$ et $X_{\text{H}_2}/X_{\text{CO}} > 2$ et l'oxygène est totalement consommé au-delà de 650°C . Le calcul des avancements des réactions 1-6, 1-7 et 1-12 (a, b, c) a été effectué après s'être assuré que la quantité de carbone déposée est du même ordre de grandeur que pour $R_{\text{mix}}=2$, donc négligeable. De même que pour le cas précédent, les valeurs de b négatives ($-0,001 \text{ mol.h}^{-1}$ à 654°C et à 672°C) ont été remplacées par 0. (cf. Annexe 2)

La Figure 3-37 présente la proportion des réactions du méthane pour les températures avant le décrochement.

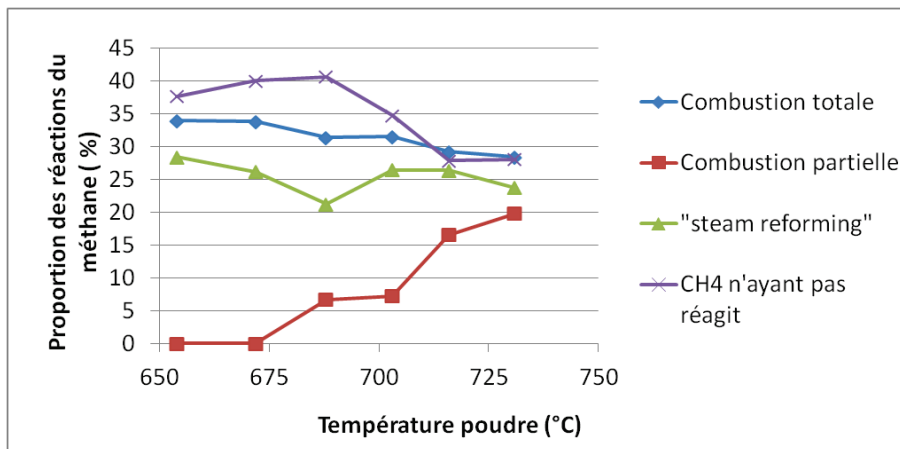


Figure 3-37 : Proportion des réactions du méthane en fonction de la température de la poudre

La proportion de la combustion partielle augmente avec la température sans dépasser celle de la combustion totale. En-dessous de 675°C , l'avancement de la combustion partielle est égal à zéro, ce qui signifie que cette réaction n'a plus lieu et que l'hydrogène est exclusivement produit par les réactions de reformage. Le « steam reforming » semble prioritaire mais les autres types de reformages ne sont pas exclus pour autant.

La proportion de la combustion partielle concernant le méthane ayant réagi a été comparée avec celle obtenue pour $R_{\text{mix}}=2$ (Figure 3-38).

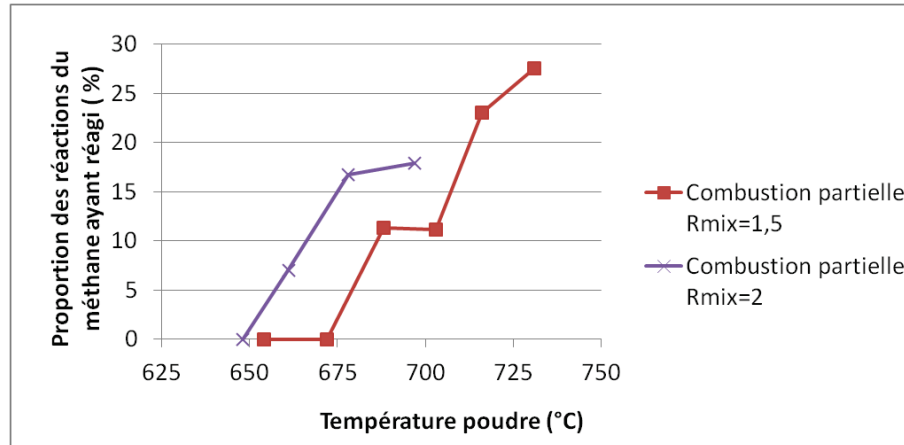


Figure 3-38 : Comparaison du méthane ayant réagi selon la combustion partielle pour $R_{\text{mix}} = 1,5$ et $R_{\text{mix}} = 2$

Ces résultats indiquent que la combustion partielle est plus favorisée lorsque le rapport entre le méthane et l'oxygène est égal au rapport stœchiométrique de cette réaction ($R_{\text{mix}} = 2$). Il y a donc bien une influence du mélange de gaz mais le fait de se placer dans un mélange prédisposé à la combustion partielle ($R_{\text{mix}} = 2$) ne suffit pas à rendre cette réaction majoritaire.

Le phénomène où la production d'hydrogène augmente avant le décrochement de température est également observé pour $R_{\text{mix}} = 1,5$. L'analyse effectuée à 580°C a été réalisée juste après la chute de température, une faible activité catalytique vis-à-vis de la combustion totale du méthane est présente.

3.3. Etude catalytique sous $R_{\text{mix}} = 1$

L'étude de l'évolution de la température après la réduction sous hydrogène indique un comportement différent de ceux observés pour les R_{mix} précédents (Figure 3-39). La température augmente de 678°C à 719°C puis diminue jusqu'à une température de 697°C.

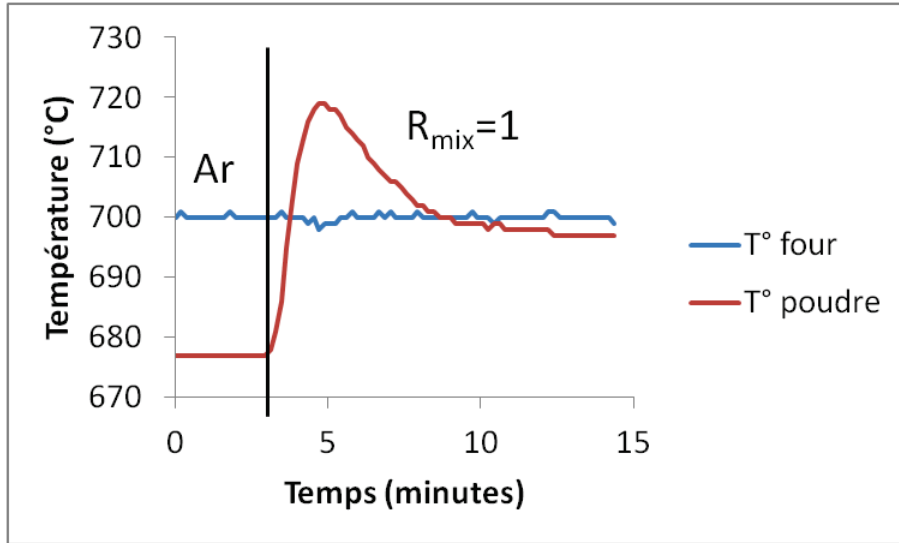


Figure 3-39 : Evolution de la température du four et de la poudre lors du passage
 $Ar/R_{mix} = 1$

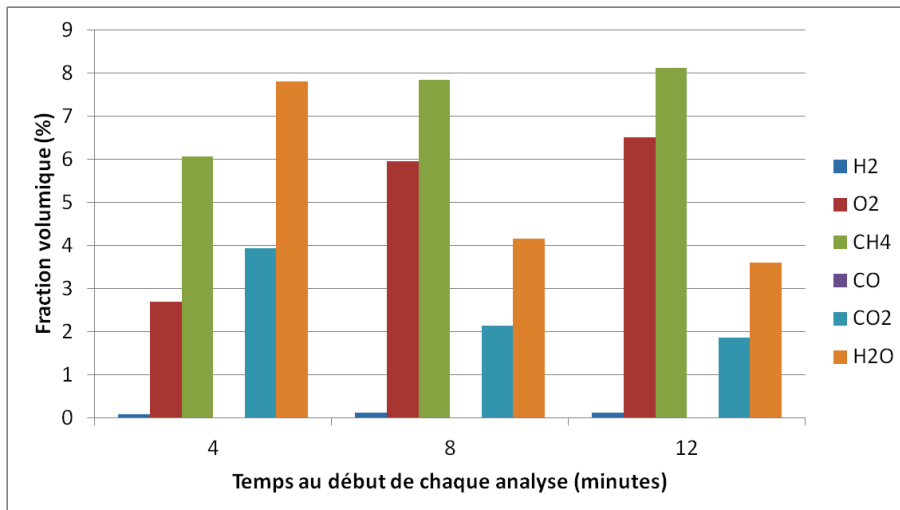


Figure 3-40 : Fractions volumiques des gaz analysés à 4, 8 et 12 minutes pour
 $R_{mix} = 1$

Les analyses de gaz indiquent que la combustion partielle et les reformages du méthane sont négligeables compte tenu des très faibles fractions volumiques d'hydrogène mesurées et l'absence de production de CO (Figure 3-40). Seule la combustion totale se produit et la catalyse de cette réaction diminue au cours du temps. L'effet catalytique de la poudre vis-à-vis des réactions de reformage est limité puisque de l'oxygène est encore présent dans le mélange et ceci indique qu'aucun dépôt

de carbone ne se produit. De plus, la présence d'oxygène peut provoquer une oxydation du nickel. L'expérience n'a pas été poursuivie étant donné que ces conditions ne sont pas favorables à une pile monochambre en raison de la faible quantité d'hydrogène produit.

3.4. Conclusion de l'étude catalytique de l'anode

Cette étude montre que les réactions de combustions partielle et totale ne sont pas les seules réactions catalysées par le nickel. Il s'avère que la combustion totale est favorisée par rapport à la combustion partielle quelle que soit la température pour des R_{mix} de 1,5 et 2. L'hydrogène produit provient en grande partie de la réaction du « steam reforming » et en moindre mesure de la combustion partielle. Ce phénomène a également été observé par l'équipe de Napporn lors d'une étude catalytique de pastilles d'anode [68]. Ils ont montré un rapport de fraction volumique $X_{\text{H}_2}/X_{\text{CO}}$ supérieur à 2 et parfois supérieur à 3 en particulier lorsque le R_{mix} est faible (0,8) à une température relativement basse (600°C).

En dessous d'une certaine température limite (625°C pour $R_{\text{mix}} = 2$ et 645°C pour $R_{\text{mix}} = 1,5$), le nickel ne catalyse plus les réactions de combustion notamment la combustion totale qui est fortement exothermique et une chute de la température est alors observée. Pour $R_{\text{mix}} = 1$, un effet exothermique est observé avant une chute de température. La fraction volumique initiale du méthane influence la température limite de réactivité du nickel. Cette température limite diminue lorsque la fraction volumique du méthane augmente. Il semble donc que ce soit une oxydation du nickel métallique qui ait lieu : plus le milieu est « réducteur », moins le nickel métallique a tendance à s'oxyder.

Il est également important de préciser que cette étude ne représente pas exactement les conditions d'une anode de pile à combustible. En effet, cette étude a été effectuée sur une très petite quantité de poudre formant un lit catalytique que les gaz ont été forcés de traverser, alors qu'une anode se présente sous la forme d'un solide poreux dont la surface est « léchée » par le mélange gazeux. Une anode mise en forme peut avoir un comportement différent de la poudre et il n'est pas exclu que les conditions limites définies ici ne soient pas celles dans lesquelles évolue une anode de pile. Il est

donc envisagé de tester des températures inférieures à 625°C et un R_{mix} égal à 1 pour une pile complète.

Une nouvelle étude serait nécessaire afin de valider l'hypothèse des réactions possibles et de mieux comprendre les phénomènes avant le décrochement. Afin d'étudier l'influence de la mise en forme de l'anode sur les températures limites et le R_{mix} limite, une étude catalytique sur une anode mise en forme de la même manière que pour une pile et qui serait « léchée » par les gaz serait intéressante. Afin de mieux comprendre ce qu'il se passe juste avant la chute de température, il serait intéressant de calculer ce dépôt de carbone de manière plus précise en utilisant la fraction volumique du gaz inerte, et d'effectuer une descente plus lente en température.

L'activité catalytique de l'anode n'a pas pu être comparée à celles des cathodes puisque cette activité a été définie comme une vitesse de production ou de consommation. Dès lors qu'un des réactifs est limitant comme l'oxygène dans ce cas, le calcul d'une vitesse n'a plus de sens. L'activité catalytique du nickel est tout de même plus importante que celle des matériaux de cathode ce qui est souhaitable pour une pile monochambre.

4. Etude de pile

A la suite des caractérisations de l'électrolyte, de la cathode et de l'anode, des piles à combustible monochambres en géométrie électrolyte support ont été réalisées et analysées. Les premières études sur pile électrolyte support ont visé à évaluer les performances d'une pile en fonction de la température, du rapport méthane/ oxygène et du matériau de cathode. Cette première étude a été réalisée avec des mesures 2 fils sur le banc présenté au paragraphe 3.9.2 du chapitre 2. Deux piles ont été analysées en 4 fils sur le banc ayant servi aux mesures d'impédance des cathodes.

4.1. Mesure 2 fils

Les piles sont constituées d'une pastille de CGO sur laquelle ont été déposées une anode de NiO/CGO par sérigraphie d'un côté et une cathode de composition identique à celle étudiée au paragraphe 2.4 de ce chapitre de l'autre côté. La pile étudiée est montée à 700°C sous azote puis l'oxyde de nickel est réduit en nickel métallique avant l'étude des performances électriques de la pile.

4.1.1. Réduction *in situ* de l'anode

L'étape de réduction de l'anode peut s'avérer problématique car cette étape ne doit pas endommager les autres éléments de la pile et notamment la cathode. Quelques publications indiquent qu'une réduction sous méthane engendre un dépôt de carbone dégradant l'anode [40][45], qu'une réduction sous hydrogène peut dégrader la cathode [40] et qu'une réduction sous mélange CH_4/O_2 est parfois possible [69], lente [45] ou impossible [40]. Un protocole de réduction a donc été mis au point. La réduction débute sous 40% de méthane dilué dans l'azote pendant une minute puis le mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ est envoyé avec un débit total de 30L.h^{-1} jusqu'à la stabilisation de la tension aux bornes de la pile. La figure 3-41 présente le début de la réduction sous méthane pour la pile avec la cathode SSC/CGO.

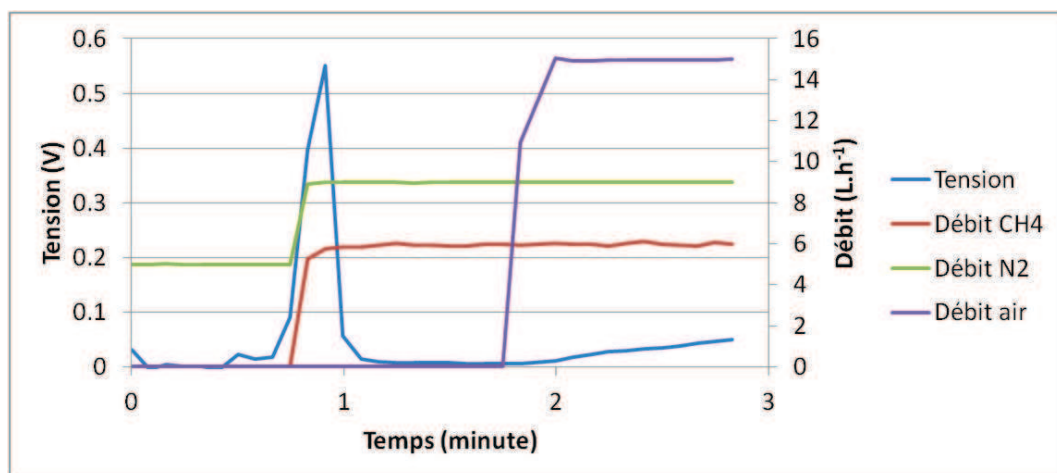


Figure 3-41 : Evolution de la tension pendant l'étape d'initialisation de la réduction de l'anode

Lors de l'introduction du méthane, une montée rapide de la tension jusqu'à 0,55V est observée, suivi d'une rapide descente à 0V. Ceci est attribué à une catalyse possible des réactions de combustion du méthane avec l'oxygène restant en petite quantité au niveau de l'anode amenant ainsi une différence de pression partielle d'oxygène locale entre l'anode et la cathode provoquant une augmentation brutale de la tension. L'oxygène restant au niveau de la cathode est ensuite consommé par le méthane, il n'y a plus de différence de pression partielle d'oxygène entre l'anode et la cathode donc la tension retombe à zéro. Une minute après le moment où le méthane a commencé à réduire l'anode, l'oxygène est rajouté au mélange et une augmentation de la tension est observée indiquant la progression de la réduction de l'anode. La figure 3-42 présente l'évolution de la tension pendant 50 minutes sous $R_{\text{mix}} = 2$.

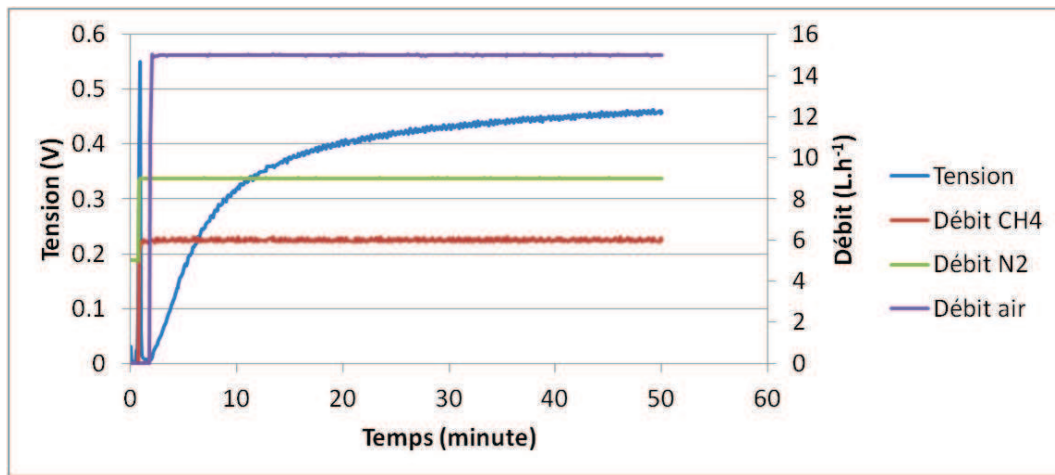


Figure 3-42 : Evolution de la tension sous $R_{\text{mix}} = 2$ en fonction du temps

La tension augmente jusqu'à une valeur d'environ 0,46V. Cette valeur n'est pas totalement stable mais la réduction de l'anode est considérée comme complète. Ce protocole a été appliqué aux autres piles étudiées. Aucune évolution de la température du thermocouple n'a été observée pendant cette étape de réduction, ceci semble lié au fait que l'anode est de faible épaisseur et que le thermocouple est situé à 1 cm environ de la pile.

4.1.2. Etude de l'influence du débit total

Chaque pile a été étudiée sous un débit total de gaz constant. Comme ce paramètre influence la densité de puissance fournie par la pile [78], une étude préalable a été effectuée sur une pile avec une cathode BSCF/CGO à 650°C sous $R_{\text{mix}} = 2$ afin de sélectionner le débit de gaz le plus approprié. Des débits totaux de 10 L.h⁻¹, 20 L.h⁻¹, 30 L.h⁻¹ et 40 L.h⁻¹ ont été testés. La Figure 3-43 présente la tension et la densité de puissance en fonction de la densité de courant pour chaque débit. Ces courbes seront appelées courbes de polarisation par la suite.

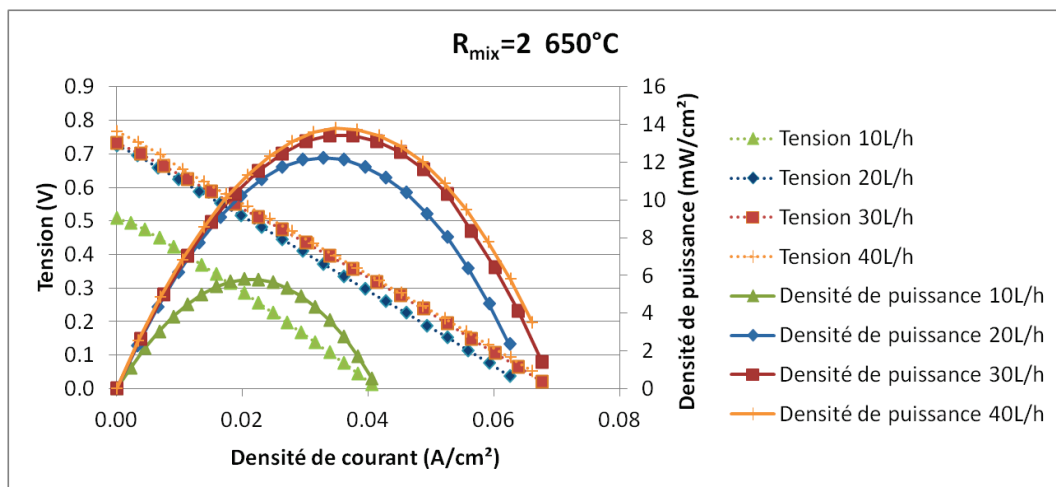


Figure 3-43 : Courbes de polarisation de la pile BSCF/CGO pour différents débits totaux

Ces résultats montrent qu'un débit de 10 L.h⁻¹ ne permet pas d'obtenir une OCV et une densité de puissance optimale. Un débit de 20 L.h⁻¹ améliore nettement les performances et elles sont encore améliorées à 30 L.h⁻¹. Un débit de 40 L.h⁻¹ n'apporte pas une amélioration significative par rapport à un débit de 30 L.h⁻¹, c'est donc un débit de 30 L.h⁻¹ qui a été choisi pour l'étude de pile monochambre. L'effet du débit total est supposé indépendant du R_{mix} mais cela n'a pas été vérifié.

4.1.3. Etude de l'influence du R_{mix} et de la température

Chaque analyse de pile consiste à établir les courbes de polarisation à $R_{\text{mix}} = 2$, $R_{\text{mix}} = 1,5$, $R_{\text{mix}} = 1$ puis $R_{\text{mix}} = 0,67$ pour chaque palier de température (Le choix de

descendre à un R_{mix} aussi bas que 0,67 sera expliqué par la suite). Ces paliers correspondent aux températures de four de 700°C, 675°C, 650°C, 625°C et enfin 600°C. Chaque diminution de 25°C est effectuée sous $R_{mix}=2$. Aucune évolution significative de la température du thermocouple n'a pu être observée tout au long d'un palier. Cependant, une élévation de température de 25°C par rapport au four est toujours présente même sous gaz inerte indiquant une température réelle plus importante que la consigne affichée. Cette température réelle du thermocouple sera utilisée pour l'analyse des résultats.

L'influence de la température et du R_{mix} a été étudiée pour toutes les piles avec les différentes cathodes. Il s'avère que l'évolution des performances en fonction de la température et du R_{mix} est similaire quel que soit le matériau de cathode. Ces évolutions seront donc présentées avec la pile ayant comme cathode LSCF/ CGO .

Les piles seront dorénavant appelées par leur cathode. La Figure 3-44 présente les courbes de polarisation de la pile LSCF/ CGO à 675°C pour les différents R_{mix} .

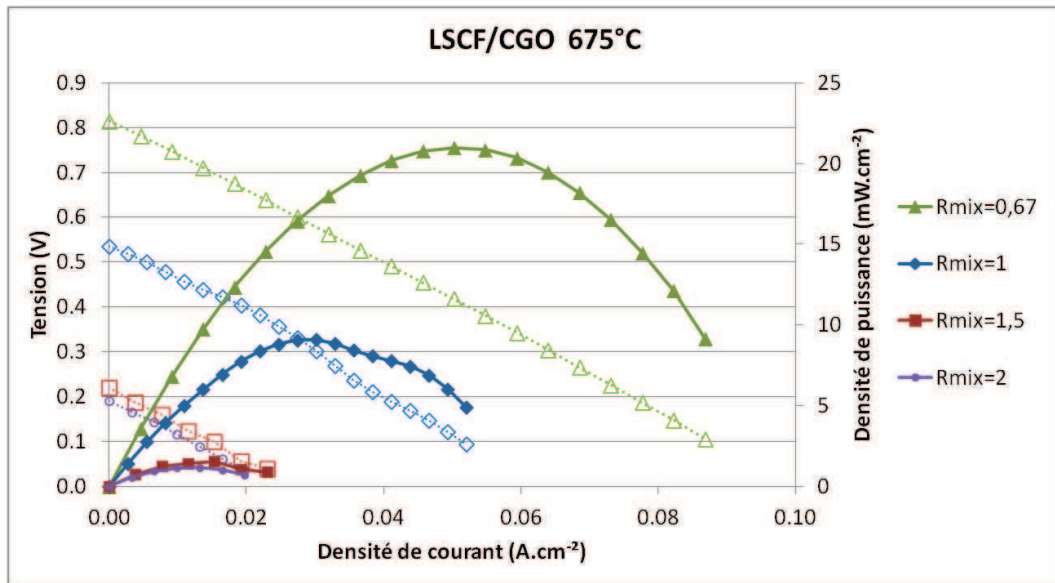


Figure 3-44 : Courbe de polarisation de LSCF/ CGO à 675°C pour $R_{mix}=2, 1,5, 1$ et 0,67

Ces résultats montrent une augmentation significative de l'OCV lorsque R_{mix} diminue impliquant une augmentation de la densité de puissance maximale. La résistance de polarisation globale de la pile (ASR pour « Area Specific Resistance »), représentée par la pente de la droite $U=f(I)$, reste quasiment constante quel que soit R_{mix} (elle varie entre 7,5 et 8,2 $\Omega.cm^2$). Cela indique que seule la valeur de l'OCV

influence la densité de puissance maximale dans ce cas. Etant donnée l'évolution bénéfique de la diminution du R_{mix} de 1 à 0,67, ce dernier rapport CH_4/O_2 a été conservé. Un test a été effectué pour $R_{\text{mix}} = 0,5$ mais une chute rapide de l'OCV est observée dans ces conditions sans doute liée à une oxydation de l'anode dans un milieu trop pauvre en méthane.

Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la poudre de nickel où aucune activité catalytique n'était observée dès $R_{\text{mix}} = 1$. Ceci est en partie explicable par la différence de mise en forme de l'anode entre une poudre et une couche sérigraphiée et par la différence entre un flux de gaz traversant une poudre et un flux de gaz léchant une couche sérigraphiée.

Comme l'OCV de la pile est gouvernée par la différence de pression partielle d'oxygène au niveau de l'anode et de la cathode selon l'équation 1-3bis, cette augmentation de l'OCV semble provenir d'une diminution de l'activité catalytique de la cathode vis-à-vis de la combustion totale du méthane sans que l'activité catalytique de l'anode ne soit affectée significativement. Les études précédentes ont montré que l'activité catalytique de la cathode diminue lorsque R_{mix} diminue et qu'il en va de même pour l'anode, cependant, lorsque l'anode présentait une activité catalytique, l'oxygène était consommé en totalité. Il semble qu'une augmentation de $P(\text{O}_2)_{(c)}$ ait lieu tandis que $P(\text{O}_2)_{(a)}$ resterait constante ou augmenterait plus faiblement que $P(\text{O}_2)_{(c)}$, engendrant une augmentation de l'OCV lorsque R_{mix} diminue.

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{P(\text{O}_2)_{(c)}}{P(\text{O}_2)_{(a)}}\right) \quad \text{Equation 1-3bis}$$

Afin d'observer l'influence de la température, les courbes de polarisation ont été représentées à différentes températures pour $R_{\text{mix}} = 2$ (Figure 3-45) et pour $R_{\text{mix}} = 0,67$ (Figure 3-46). Toutes les températures ne sont pas affichées pour une meilleure lisibilité des courbes.

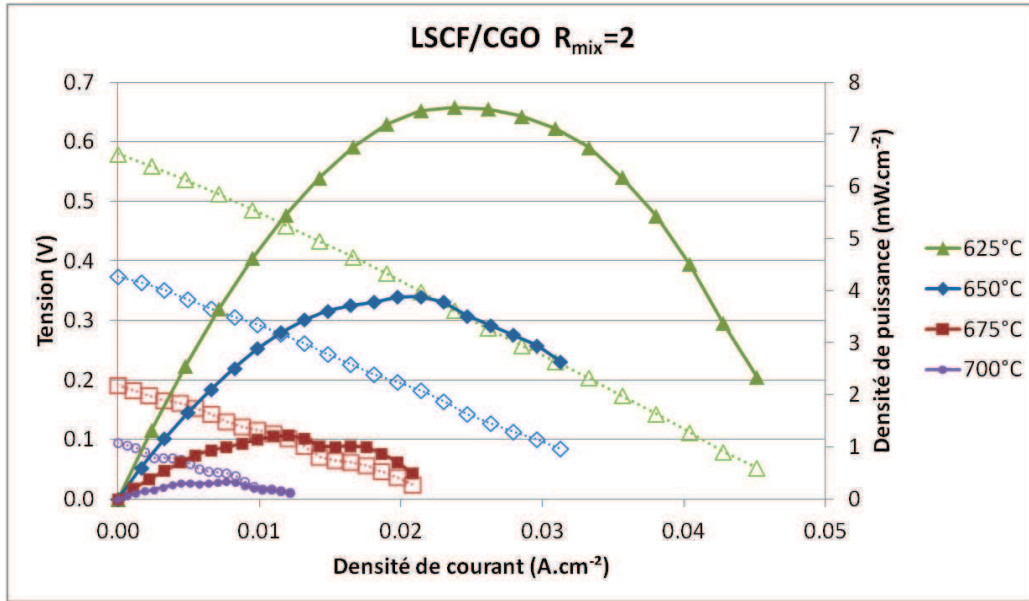


Figure 3-45 : Courbes de polarisation de la pile LSCF/ CGO pour $R_{mix} = 2$ de 700°C à 625°C

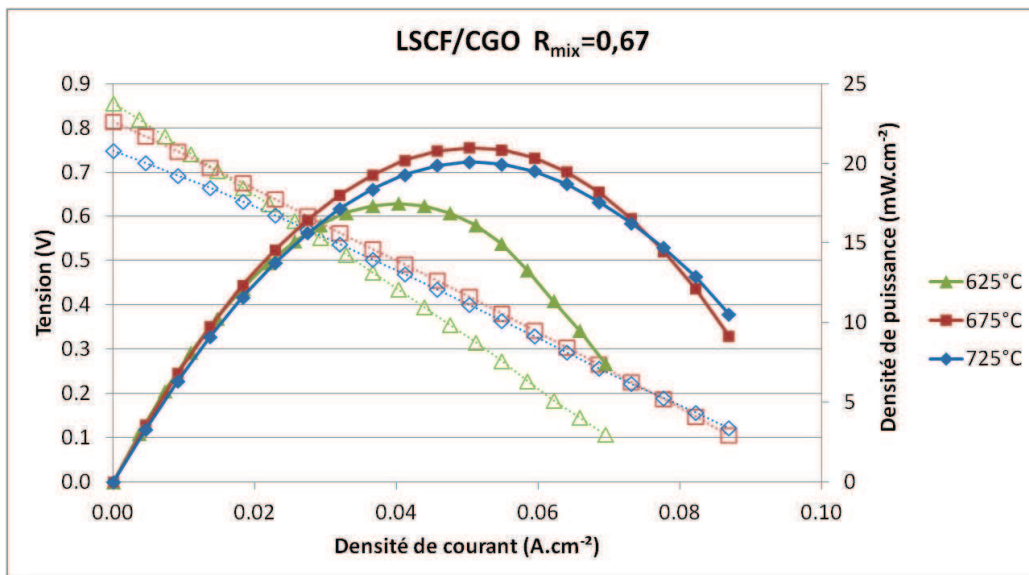


Figure 3-46 : Courbes de polarisation de la pile LSCF/ CGO pour $R_{mix} = 0,67$ à 725°C, 675°C et à 625°C

L'augmentation de la température provoque une diminution de l'OCV. Ceci est cohérent avec les résultats précédents concernant les activités catalytiques des cathodes. En effet, une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'activité catalytique des cathodes et ainsi, la différence de pression partielle d'oxygène entre les deux électrodes diminue ce qui engendre une diminution de l'OCV. Cette tendance est moins significative à $R_{mix} = 0,67$ qu'à $R_{mix} = 2$.

Les valeurs d'ASR (Tableau 3-11), calculées à partir de la pente du début de la droite $U = f(I)$, diminuent lorsque la température augmente ce qui est cohérent. L'ASR est peu influencée par R_{mix} comme observé précédemment (Figure 3-44).

Tableau 3-11 : Valeurs d'ASR de la pile LSCF/ CGO pour $R_{mix} = 2$ et 0,67

Température	625°C	650°C	675°C	700°C	725°C
ASR $R_{mix} = 2$ (Ωcm^2)	11.9	9.5	7.9	7.1	5.6
ASR $R_{mix} = 0,67$ (Ωcm^2)	10.8	9.2	8.2	7.9	7.3

Cependant, selon la température de la pile, l'influence du R_{mix} sur la valeur de l'ASR varie. En effet, à 625°C une meilleure ASR est obtenue pour $R_{mix} = 0,67$, alors qu'à 725°C, une meilleure ASR est obtenue pour $R_{mix} = 2$.

La valeur de la densité de puissance dépend à la fois de l'OCV et de l'ASR. Or, les conditions (T° / R_{mix}) permettant d'obtenir une bonne OCV sont contradictoires avec celles permettant d'obtenir une bonne ASR. Un compromis est donc nécessaire entre une meilleure OCV et une meilleure ASR. En effet, à $R_{mix} = 0,67$, la meilleure OCV est obtenue à 625°C tandis que la meilleure ASR est obtenue à 725°C et le compromis obtenu à 675°C permet d'obtenir une meilleure densité de puissance.

Cette étude de l'influence de la température et du R_{mix} a permis de montrer que l'OCV augmente lorsque la température diminue et lorsque R_{mix} diminue et que l'ASR diminue lorsque la température augmente. De plus, l'influence de R_{mix} sur l'ASR dépend de la température. Il est donc nécessaire de considérer ces deux paramètres (température et R_{mix}) de façon dépendante afin de trouver le couple T° / R_{mix} permettant d'obtenir la meilleure densité de puissance.

4.1.4. Influence de la cathode

Afin de visualiser l'influence de la cathode, les densités de puissance maximales de chaque cathode ont été reportées dans un graphique en trois dimensions avec en abscisse la température et R_{mix} (Figure 3-47).

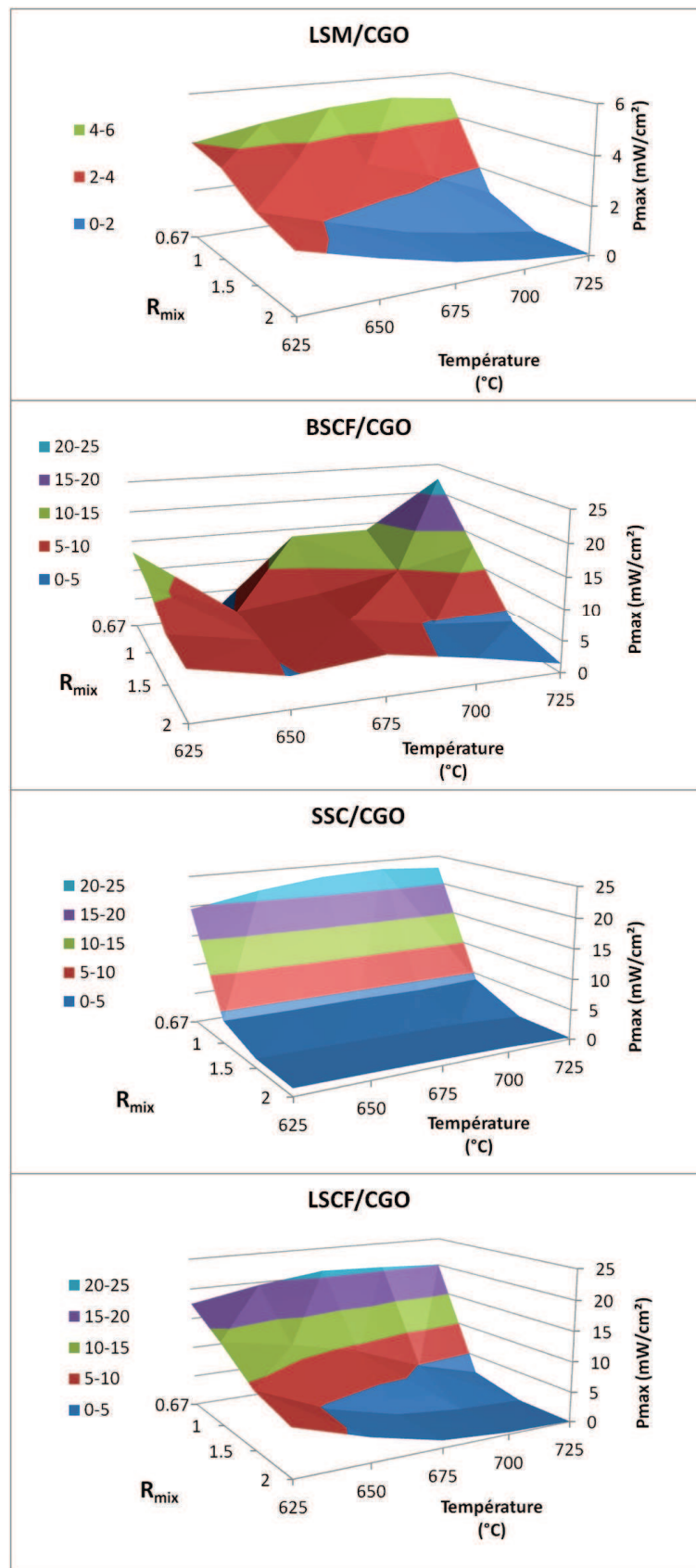


Figure 3-47 : Densité de puissance maximale de chaque pile en fonction de R_{mix} et de la température

L'influence du R_{mix} est observée pour toutes les piles : les meilleures OCV et donc les meilleures densités de puissance sont obtenues à $R_{\text{mix}} = 0,67$ (la mesure de la pile BSCF/CGO à 650°C pour $R_{\text{mix}} = 0,67$ est considérée comme aberrante). La densité de puissance maximale obtenue avec la cathode LSM/CGO (5 mW.cm^{-2}) est plus faible que celles obtenues avec les autres cathodes (21 mW.cm^{-2} pour BSCF/CGO, 23 mW.cm^{-2} pour SSC/CGO et 22 mW.cm^{-2} pour LSCF/CGO). Ces résultats confirment les analyses de la cathode seule et confirment aussi que le matériau LSM est le moins approprié pour une pile monochambre.

Comme énoncé dans le chapitre 1, l'influence du R_{mix} sur l'OCV et les performances de pile ne fait pas l'unanimité dans la littérature. Il semble que la géométrie de l'ensemble du système de test nous permet d'avoir un effet bénéfique lorsque R_{mix} diminue.

Concernant les autres cathodes, les différences observées dans la partie 2 de ce chapitre, à savoir l'activité catalytique, les mesures de conductivité électrique et les résistances de polarisation ne peuvent pas être corrélées avec la densité de puissance maximale observée ici. Le matériau BSCF semble être moins approprié que SSC et LSCF puisqu'il permet d'obtenir une puissance d'environ 20 mW.cm^{-2} à une température de 725°C seulement.

Des analyses par DRX sur les cathodes après les mesures de piles ont montré une dégradation de SSC et BSCF ce qui est cohérent avec les tests de stabilité effectués précédemment (cf. Annexe 3). Les microstructures des électrodes ont été observées au MEB, concernant les cathodes, leurs microstructures sont identiques à celles observées au paragraphe 2.4.5 de ce chapitre ce qui conforte la reproductibilité des dépôts de cathode. La microstructure des anodes est également identique pour toutes les piles étudiées, la Figure 3-48 présente celle de la pile SSC/CGO.

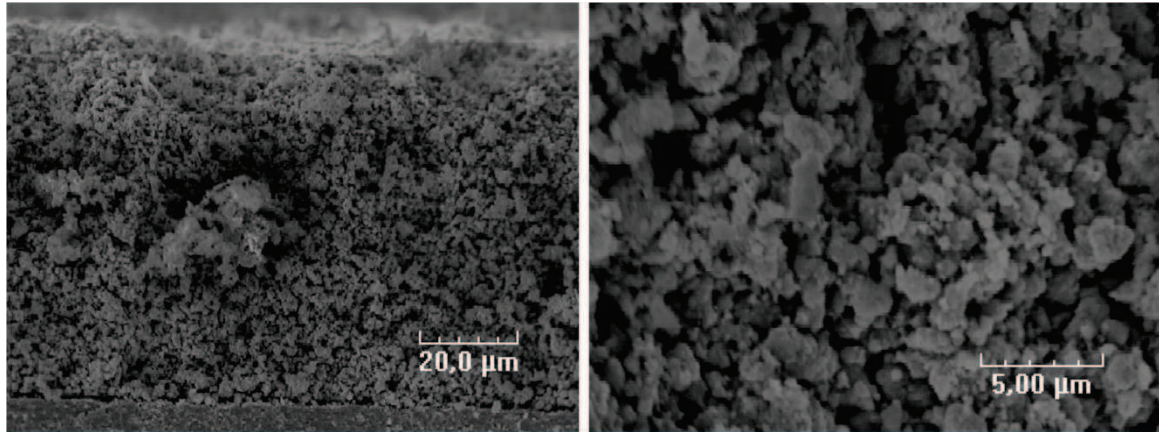


Figure 3-48 : Micrographies de l'anode Ni/ CGO après test de pile

Ces micrographies nous indiquent que l'anode a une épaisseur d'environ $75\mu\text{m}$, qu'elle est poreuse et que l'interface avec l'électrolyte est satisfaisante. La porosité de l'anode n'a pas été quantifiée et la répartition du nickel et du CGO n'a pas été analysée mais cette microstructure d'anode semble être adaptée à une pile monochambre.

Les valeurs de densité de puissance maximale obtenues ne sont pas très élevées par rapport à celles obtenues dans la littérature pour des piles électrolytes supports. La méthode de mesure 2 fils pénalise les performances des piles. Les mesures électriques où la tension est mesurée par les fils où circule le courant prennent en compte les résistances des fils ainsi que les résistances de contacts. Afin de s'affranchir de ces résistances, une mesure 4 fils est nécessaire. Les mesures 2 fils ont tout de même permis d'écarter le matériau de cathode de LSM ainsi que le matériau de BSCF qui semble se dégrader plus rapidement que SSC.

4.1.5. Etude de la température limite de catalyse de l'anode

Comme pour l'étude de la poudre d'anode, la température limite pour laquelle l'anode ne catalyse plus les réactions de combustion a été étudiée sur pile. La mesure de l'OCV d'une pile avec une cathode de BSCF/CGO a été réalisée pendant une descente en température à $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour $R_{\text{mix}} = 2$ (Figure 3-49).

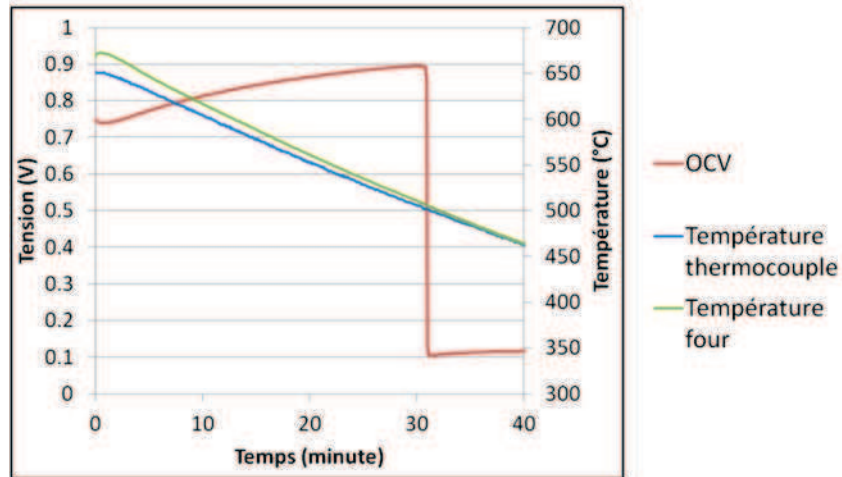


Figure 3-49 : Evolution de l'OCV de la pile avec la cathode BSCF/ CGO pendant la descente en température à $R_{\text{mix}} = 2$

Une augmentation de l'OCV est observée lorsque la température diminue ce qui est en accord avec l'étude précédente. Une chute brutale de l'OCV intervient à une température d'environ 500°C. Cette chute brutale est attribuée à l'arrêt des réactions de combustion au niveau de l'anode entraînant une augmentation de $P(\text{O}_{2(a)})$. Une oxydation de l'anode est alors possible. L'analyse de l'anode par DRX après test a en effet indiqué la présence de NiO mais le nickel métallique reste majoritaire (Figure 3-50). Aucune variation de température au niveau du thermocouple n'est observée sans doute liée à son éloignement trop important. Après cette chute, l'OCV est environ égale à 0,1V, et l'activité catalytique résiduelle de l'anode semble supérieure à celle de la cathode.

Cette étude indique que la température limite est très inférieure à celle mesurée sur la poudre de nickel lors de l'étude de l'activité catalytique. Là encore, la géométrie globale du système semble influencer cette température limite. Cela explique également que les réactions catalytiques peuvent avoir lieu à $R_{\text{mix}} = 0,67$ dans ce cas alors qu'elles ne se produisaient pas à $R_{\text{mix}} = 1$ sur poudre.

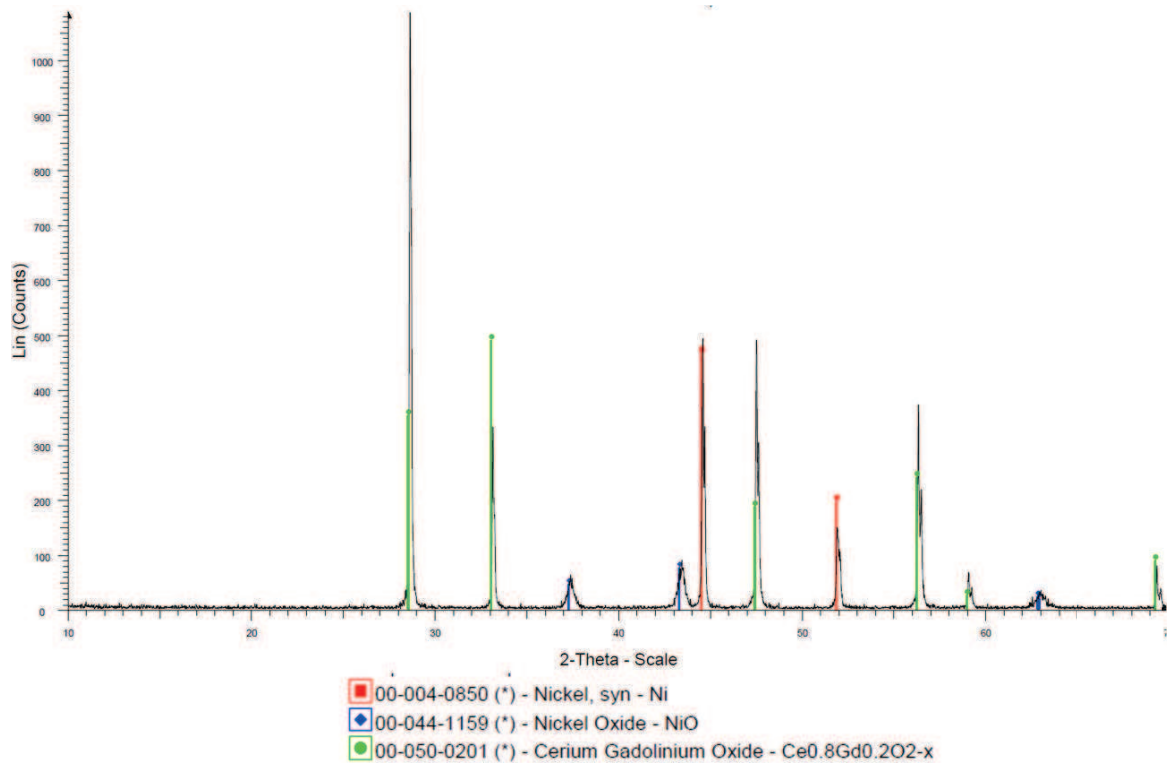


Figure 3-50 : Diffractogramme de l'anode de la pile après la descente de température.

4.2. Mesure 4 fils

Les études précédentes ont montré que le matériau LSCF permet le meilleur compromis entre propriétés catalytiques, résistance de polarisation et stabilité. La cathode LSCF/CGO a donc été retenue pour les prochains tests de pile. Une nouvelle pile avec une cathode LSCF/CGO a été élaborée, et les mesures 4 fils ont été menées sur le banc ayant servi aux mesures de résistance de polarisation des cathodes. Cette pile a été analysée à une température de four de 700°C pour les R_{mix} de 1,5, 1, 0,9 et 0,8. La température mesurée par le thermocouple est de 670°C pour tous les R_{mix} . La Figure 3-51 présente les courbes de polarisation obtenues.

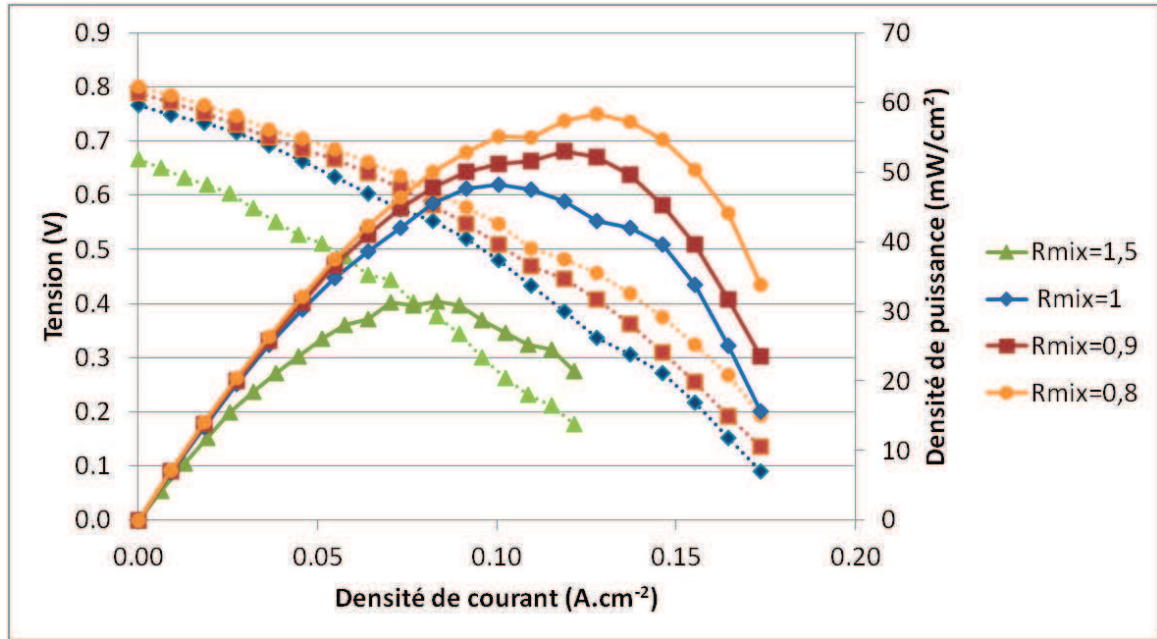


Figure 3-51 : Courbes de polarisation de la pile LSCF/ CGO à 670°C pour différents R_{mix}

La même tendance concernant l'influence de R_{mix} est observée : l'OCV augmente quand R_{mix} diminue. A partir d'une valeur de $R_{mix} = 0,7$, une chute rapide de l'OCV est observée (Figure 3-52); cette limite est différente de celle de 0,5 observée dans le banc de test précédent ce qui montre bien que la géométrie du banc a une influence sur le comportement de la pile. L'OCV est similaire à celle d'une pile identique en mesure 2 fils, par contre, la valeur de l'ASR a diminué : elle est ici d'environ $2,2 \Omega \text{cm}^2$ contre $8,2 \Omega \text{cm}^2$ pour l'étude précédente. La densité de puissance maximale obtenue est de $58 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ce qui est environ 3 fois supérieur à ce qui avait été obtenu en mesure 2 fils. Les efficacités potentielle, faradique et globale ont été calculées pour $R_{mix} = 0,8$ et ont une valeur de 57%, 1,7% et 1% respectivement. L'efficacité faradique qui correspond au taux d'utilisation du combustible est la principale cause de la mauvaise efficacité de la pile.

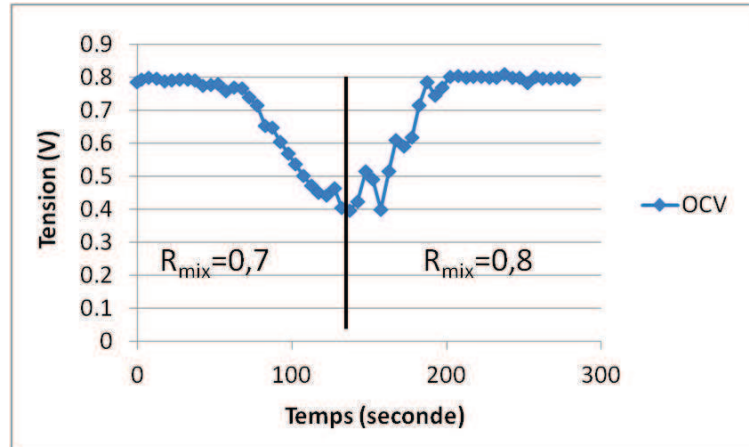


Figure 3-52 : OCV de la pile LSCF/CGO à 670°C pour $R_{mix} = 0,7$ puis $R_{mix} = 0,8$

5. Stabilité longue durée de LSCF/CGO

Afin de valider la stabilité du matériau de cathode choisi LSCF, une étude de stabilité a été effectuée sur 200 heures sous mélange méthane/ oxygène pour $R_{mix} = 2$ à 700°C. Cette expérience de longue durée a été effectuée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à Dijon. Une cathode de LSCF/CGO a été sérigraphiée sur une pastille de CGO et des analyses par DRX ont été effectuées au bout de 10, 50, 100 et 200 heures et comparées au diffractogramme avant expérience (Figure 3-53).

Ces résultats indiquent qu'il ne se forme pas de nouvelle phase et que l'intensité des pics n'évolue pas significativement au cours du temps. La structure de LSCF reste donc stable au bout de 200 heures ce qui conforte son choix pour une pile monochambre

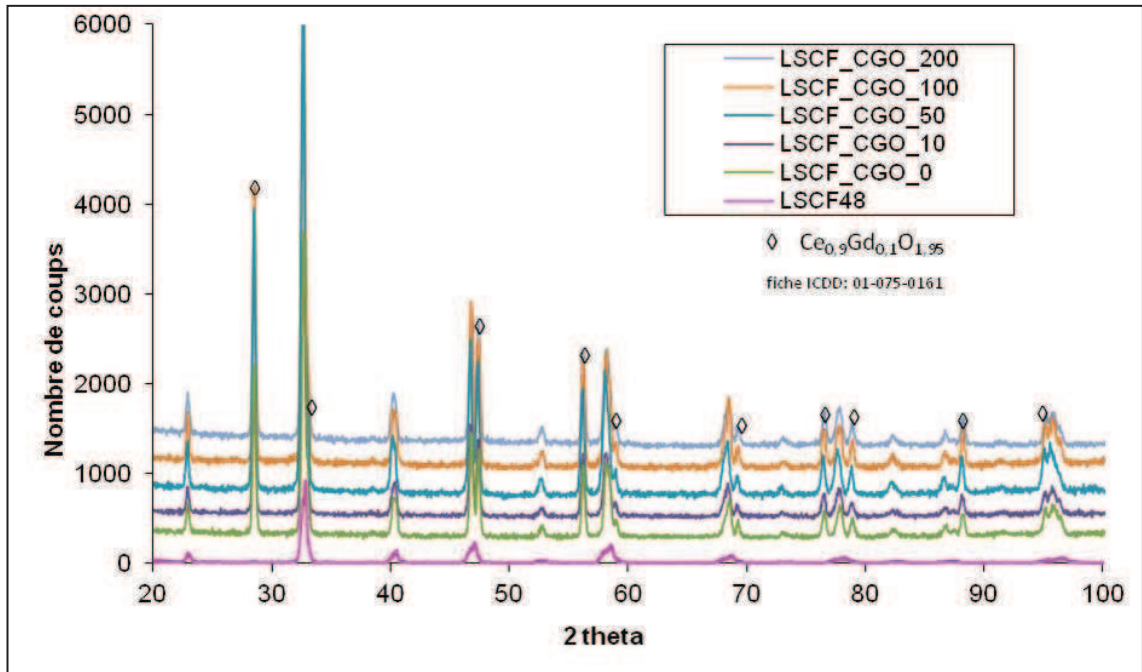


Figure 3-53 : Diffractogramme de la poudre LSCF seule (LSCF48) et de la cathode LSCF/CGO au cours du temps

6. Conclusion de l'étude de pile électrolyte support

Chaque élément de la pile à combustible monochambre a été étudié de manière individuelle avant l'étude de pile complète. L'étude des pastilles d'électrolyte a permis de confirmer la reproductibilité de leur mise en forme et de leur conductivité. L'étude des cathodes a permis une comparaison entre les matériaux de LSM, BSCF, SSC et LSCF. Concernant l'activité catalytique, la conductivité électrique et la résistance de polarisation, SSC possède les meilleures propriétés mais ce matériau se dégrade sous mélange méthane/ oxygène. Le matériau LSCF semble être un bon compromis entre de bonnes propriétés et une bonne stabilité. La stabilité de LSCF a par ailleurs été confirmée lors d'une étude de 200 heures. L'étude de l'anode a permis de mettre en évidence que la production d'hydrogène provient plus du « steam reforming » que de la combustion partielle du méthane, et que l'activité catalytique du nickel, d'une manière générale, diminue lorsque la température et le rapport méthane/ oxygène diminuent. Enfin, l'étude de pile a montré qu'il était important de considérer à la fois l'influence

de la température et du R_{mix} . Les performances des piles électrolyte support ont confirmé que le matériau LSM n'est pas adapté aux piles monochambres.

Afin de poursuivre le développement des piles monochambres et d'améliorer les performances, il faut notamment améliorer la résistance de polarisation globale de la pile. Ici, la meilleure densité de puissance de 58mW.cm^{-2} a été obtenue avec une ASR d'environ $2,2\ \Omega\text{cm}^{-2}$ et idéalement la résistance globale d'une pile doit être de l'ordre de $0,5\ \Omega\text{cm}^{-2}$. Cette valeur de résistance relativement élevée vient principalement de l'épaisseur de l'électrolyte (1mm) qui présente une résistance interne trop importante malgré la bonne qualité du matériau CGO. Afin de diminuer significativement l'épaisseur de l'électrolyte, il est nécessaire de passer à la géométrie anode support.

Chapitre 4 : Etude de pile en configuration anode support

Cette nouvelle géométrie de pile entraîne des modifications majeures de microstructure concernant l'anode et l'électrolyte. Des études préliminaires ont été effectuées afin de valider certains paramètres et d'identifier les facteurs à améliorer. Parmi ces paramètres, la porosité de l'anode mise en forme par pressage a été évaluée et la réduction *in situ* a été étudiée de manière plus approfondie. L'étude d'une première pile a permis d'identifier une microstructure d'anode et d'électrolyte à améliorer. Une nouvelle étude a donc été consacrée à ces éléments. Enfin, trois nouvelles piles ont été réalisées en tenant compte des résultats précédents. Après l'étude des performances, une comparaison sera effectuée pour ces trois dernières piles. Une analyse de gaz pour une pile à l'OCV a été effectuée afin d'analyser les réactions qui se produisent.

1. Etudes préliminaires

Les études de porosité et de réduction de l'anode ont été effectuées sur des pastilles d'anode seules. Ces pastilles d'anode sont réalisées par pressage à 120MPa d'une poudre constituée de 60% en masse de NiO et de 40% en masse de CGO. Afin d'obtenir la même microstructure qu'une anode de pile, les pastilles d'anode ont subi un recuit identique à celui d'une pile. Après ce recuit à 1200°C pendant 6 heures puis 1350°C pendant 4 heures, la pastille a une épaisseur d'environ 1mm.

Pour cette étude préliminaire, la pile a été mise en forme avec une anode dont les poudres de NiO et de CGO ont été tamisées à 100µm.

1.1. Porosité de l'anode

La porosité d'une pastille d'anode a été évaluée de la même manière que pour les pastilles d'électrolyte. Les mesures de compacité par mesure géométrique et par la poussée d'Archimède ont été effectuées sur une pastille d'anode non réduite puis sur cette même pastille après une réduction à 900°C pendant 6h sous 10% d'hydrogène (Tableau 4-1). La pastille après réduction a été pesée afin de s'assurer que la réduction du NiO était totale. Les densités théoriques (d_{th}) de la pastille avant et après réduction sont calculées à partir des densités théoriques de NiO, de Ni et de CGO avec les rapports appropriés sachant qu'après réduction, l'anode est composée de 54% en masse de nickel et de 46% en masse de CGO (Equations 4-1 et 4-2).

$$d_{th}(\text{anode oxydée}) = 0,6 \times d_{th}(\text{NiO}) + 0,4 \times d_{th}(\text{CGO}) = 6,89 \quad \text{Equation 4-1}$$

$$d_{th}(\text{anode réduite}) = 0,54 \times d_{th}(\text{Ni}) + 0,46 \times d_{th}(\text{CGO}) = 8,13 \quad \text{Equation 4-2}$$

Tableau 4-1 : Valeurs des porosités totale, fermée et ouverte d'une pastille d'anode avant et après réduction du NiO

	Porosité totale (%)	Porosité fermée (%)	Porosité ouverte (%)
Avant réduction	20,6	7,1	13,5
Après réduction	40,2	14,5	25,7

Après réduction de l'oxyde de nickel, la porosité augmente de manière générale d'un facteur voisin de 2. La porosité ouverte après réduction est d'environ 25% ce qui est suffisant pour une anode de pile monochambre où une porosité d'environ 30% est recherchée.

1.2. Réduction *in situ* de l'anode

Une pastille d'anode ayant été mise en forme et recuite de la même manière que la pastille précédente a été cassée en morceaux. Des morceaux d'environ 100mg ont été

pesés précisément et placés dans une balance thermogravimétrique couplée à une DSC. Pour chaque expérience, un nouveau morceau de pastille d'anode sera utilisé.

1.2.1. Réduction sous méthane dilué

D'après la littérature, une réduction sous méthane provoque un dépôt de carbone [40][45]. Une réduction sous méthane dilué à 10% en volume dans l'azote a été effectuée pour vérifier si du carbone se dépose dans ces conditions et si oui, à quelle vitesse. Le premier morceau de pastille a été monté à 700°C sous azote, puis le mélange CH_4/N_2 de 10/ 90 est injecté pour un débit total de 10L.h^{-1} pendant 5 heures. La Figure 4-1 présente la variation de masse et le flux de chaleur de l'échantillon pendant la réduction sous 10% de méthane pendant les 20 premières minutes.

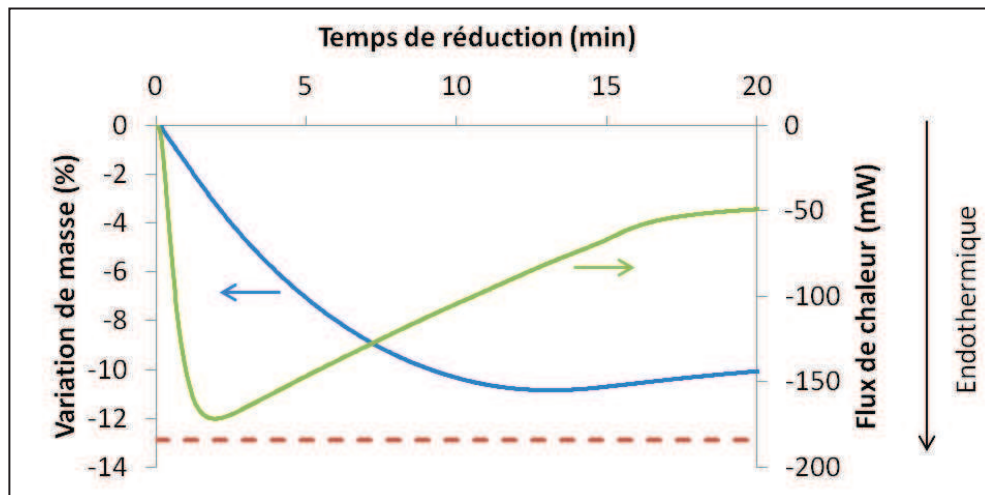
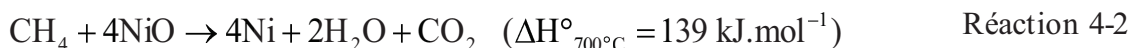
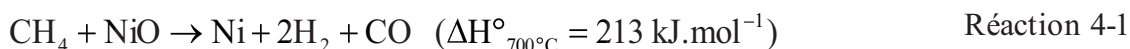


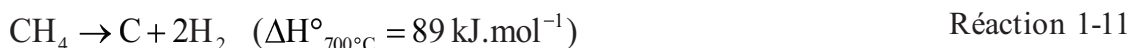
Figure 4-1 : Variation de masse d'une anode (en bleu) et flux de chaleur (en vert) en isotherme à 700°C sous 10% de CH_4 dans N_2 (les pointillés rouges représentent la variation de masse théorique pour une réduction totale du NiO)

Une perte de masse se produit lorsque le mélange CH_4/N_2 est envoyé, elle est attribuée à la réduction de l'oxyde de nickel. En effet, un phénomène très endothermique est observé pendant les toutes premières minutes de la réduction et les réactions de réduction de l'oxyde de nickel par le méthane sont endothermiques. La réaction produisant H_2 et CO (réaction 4-1) et la réaction produisant H_2O et CO_2 (réaction 4-2) sont toutes les deux envisagées puisqu'une analyse catalytique sur la

poudre de nickel non présentée ici a permis d'identifier de l'hydrogène et les deux oxydes de carbone pendant une réduction de l'oxyde de nickel sous méthane.



Le flux de chaleur augmente après être passé par un minimum, ce qui peut s'expliquer par un ralentissement des réactions de réduction et/ ou un début de réaction de dépôt de carbone (réaction 1-11) qui est moins endothermique que les réactions précédentes.



De plus, la variation de masse n'atteint pas la valeur théorique (pointillés rouges) ce qui indique que le carbone se dépose avant que la réduction de l'oxyde de nickel soit totale. La Figure 4-2 présente les résultats pendant toute la durée de l'expérience.

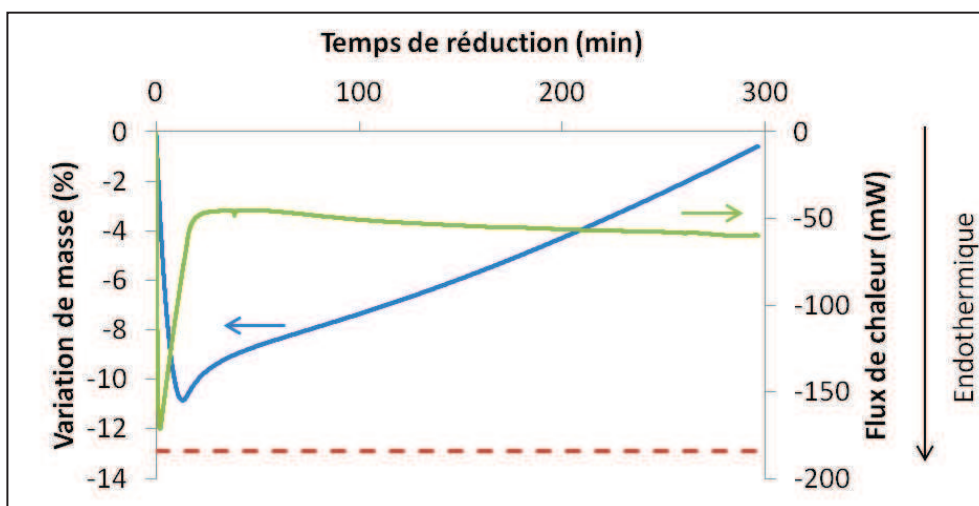


Figure 4-2 : Variation de masse d'une anode (en bleu) et flux de chaleur (en vert) pendant les 5 heures à 700°C sous 10% de méthane dans N₂ (les pointillés rouges représentent la variation de masse théorique pour une réduction totale du NiO)

Une augmentation de la variation de masse est observée à partir de 15 minutes de réduction indiquant un dépôt continu de carbone. La valeur négative du flux de chaleur confirme que la réaction 1-11 se produit. Après une descente en température

sous azote, le morceau de pastille est de couleur noire caractéristique d'un dépôt de carbone.

Cette première réduction confirme qu'un dépôt de carbone se produit sous méthane même dilué ; cependant, c'est la réduction du NiO qui est la première réaction ayant lieu. A partir de cette expérience, un nouveau protocole a été établi pour la réduction de l'anode à 700°C.

1.2.2. Réduction sous méthane dilué puis sous $R_{\text{mix}}=2$

D'après la littérature, une réduction sous mélange méthane/ oxygène est souvent lente [45] et parfois impossible [40]. L'expérience ci-après consiste en une initialisation de la réduction sous méthane dilué pendant 4 minutes suivie d'un traitement sous mélange CH_4/O_2 . L'étude précédente a permis de fixer la durée de l'initialisation sous méthane à 4 minutes afin qu'elle soit assez longue pour avoir une réduction suffisante mais pas trop longue pour éviter un dépôt de carbone. Ensuite, le mélange $\text{CH}_4/\text{O}_2 = R_{\text{mix}} = 2$ est injecté. La variation de masse et le flux de chaleur pendant les premières 25 minutes de l'expérience sont présentés Figure 4-3.

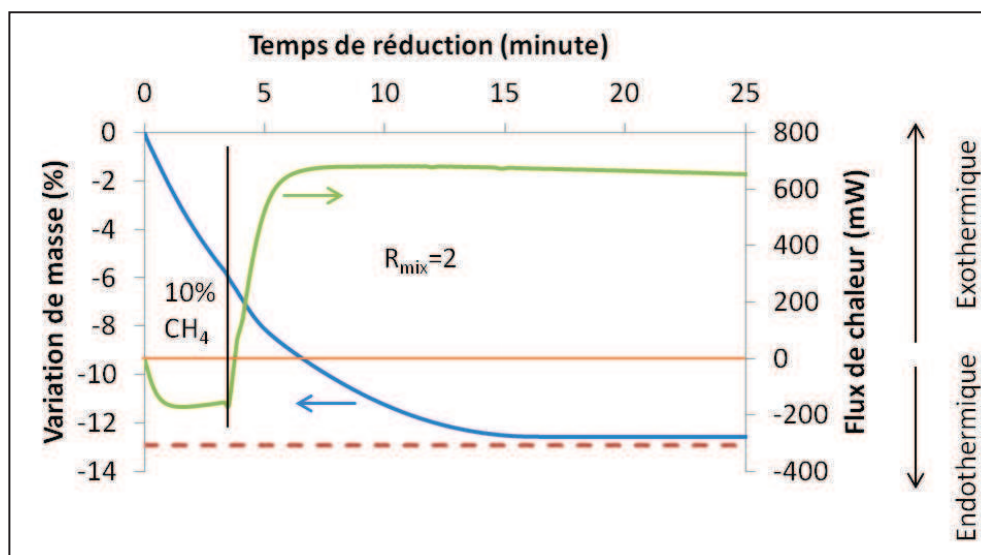


Figure 4-3 : Variation de masse de l'anode (en bleu) et flux de chaleur (en vert) pendant 4 minutes sous 10% de CH_4 puis sous $R_{\text{mix}} = 2$ à 700°C (les pointillés rouges représentent la variation de masse théorique pour une réduction totale du NiO)

Pendant la réduction sous méthane dilué, la même tendance que précédemment est observée à savoir une diminution de la masse de l'échantillon et l'effet endothermique de la réduction de l'oxyde de nickel. Lors de l'introduction du mélange méthane/oxygène, la masse de l'échantillon continue à diminuer et les réactions de combustion exothermiques se produisent (réactions 1-6, $\Delta H^\circ(700^\circ\text{C}) = -45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et réaction 1-7, $\Delta H^\circ(700^\circ\text{C}) = -400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La variation de masse théorique pour une réduction totale du NiO (12,9%) est quasiment atteinte au bout de 15 minutes.

Les évolutions de la variation de la masse et du flux de chaleur au cours des 5 heures d'expériences sont présentées Figure 4-4. La masse de l'échantillon n'évolue quasiment pas indiquant l'absence d'un dépôt de carbone. Après une descente en température sous azote, le morceau d'anode est de couleur grise caractéristique du nickel métallique.

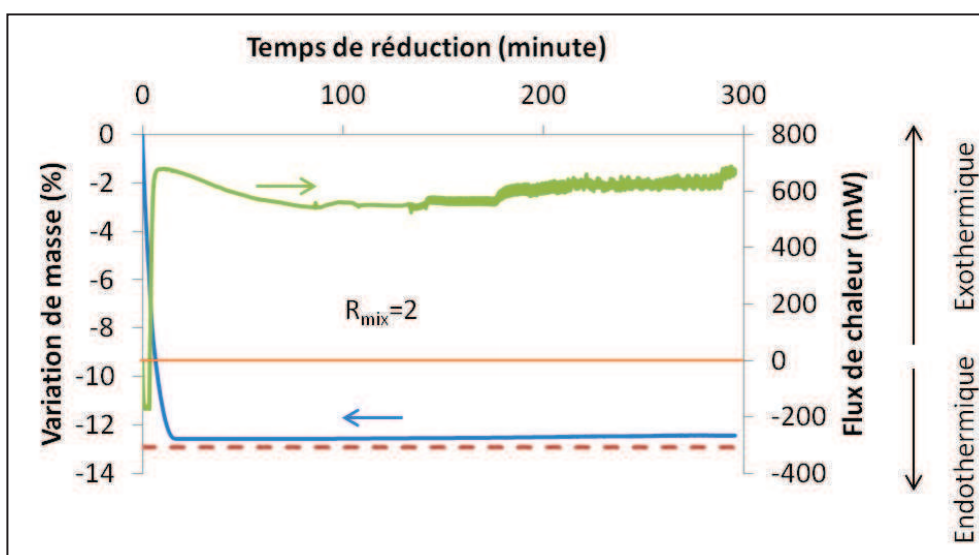


Figure 4-4 : Variation de masse de l'anode (en bleu) et flux de chaleur (en vert) pendant 4 minutes sous 10% de CH_4 puis sous $R_{\text{mix}} = 2$ à 700°C pendant 5 heures (les pointillées rouges représentent la variation de masse théorique pour une réduction totale du NiO)

Ce protocole de réduction permet donc d'obtenir une réduction quasi-complète de l'anode de façon rapide et sans dépôt de carbone. Ce protocole a donc été utilisé pour la réduction *in situ* des piles anode support.

1.3. Première pile anode support : type 1

Les premières anodes de piles sont mises en forme de la même manière que pour les études de porosité et de réduction à savoir avec un mélange de poudre de CGO et de NiO tamisée à 100 μ m et mélangées à la spatule. Après un pressage à 120MPa et un pré-recuit à 1200°C, 2 dépôts d'encre d'électrolyte sont effectués par sérigraphie, avec le masque de maillage de 325 mesh, sur toute la surface de l'anode. La composition initiale de l'encre est 67% en masse de poudre de CGO, 33% en masse de liant et un taux de solvant de 8 gouttes par gramme de poudre (8 gouttes/g). Le recuit de l'ensemble anode/électrolyte est identique à celui des pastilles d'électrolyte (1200°C pendant 6h puis 1350°C pendant 4h). La cathode est constituée de 2 couches d'encre LSCF/CGO qui sont déposées sur l'électrolyte et recuites à 1100°C pendant 2 heures. Afin d'éviter tout court-circuit entre l'anode et la cathode, le diamètre de la cathode est plus petit que celui de l'électrolyte, un rapport surfacique cathode/anode (r) de 0,8 est ainsi obtenu. Enfin, une grille d'or est déposée sur la totalité de la cathode par sérigraphie et recuite à 950°C pendant 2 heures. Les piles sont testées dans le nouveau banc dédié aux mesures 4 fils (Figure 2-26 du chapitre 2).

La première pile a été testée après réduction de l'anode pour les températures de four de 700°C, 650°C, 600°C et 550°C pour les valeurs de $R_{\text{mix}} = 2, 1,5, 1$ et 0,8. Pour chaque pile anode support étudiée, une élévation de la température du thermocouple placé au voisinage de la cellule est toujours observée. Cette élévation de température est comprise entre 45°C et 55°C et dépend notamment du R_{mix} utilisé (cf § 3.2.2. de ce chapitre). Pour plus de simplicité, la température mentionnée sera toujours celle du four. Les valeurs de $R_{\text{mix}} = 1$ et 1,5 n'ont pas été testées à 550°C. La Figure 4-5 présente les courbes de polarisation sous $R_{\text{mix}} = 0,8$ pour les différentes températures étudiées.

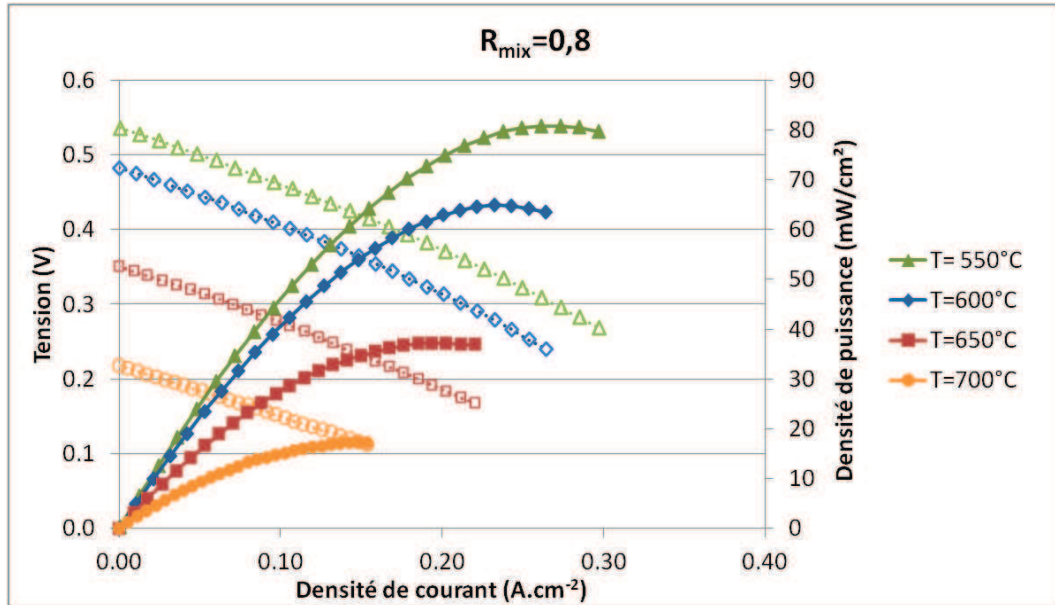


Figure 4-5 : Courbes de polarisation de la première pile anode support sous mélange $R_{mix} = 0,8$ pour les températures de four de $700^\circ C$, $650^\circ C$, $600^\circ C$ et $550^\circ C$

L'OCV augmente lorsque la température diminue. Ces valeurs restent faibles même pour la meilleure valeur de 0,53 V environ à $T = 550^\circ C$. L'ASR, correspondant à la pente des droites $U = f(I)$, n'évolue pas de façon significative avec la température.

Les courbes de polarisation obtenues à $600^\circ C$ ont été comparées selon les différents R_{mix} (Figure 4-6). Similairement à la tendance observée pour les piles électrolyte support, l'OCV augmente lorsque R_{mix} diminue. Contrairement aux piles électrolyte support, l'ASR est influencée par la valeur du R_{mix} , elle diminue lorsque ce dernier diminue. Cela indique que les fractions volumiques de méthane et d'oxygène modifient la résistance interne de la pile. Les densités de puissance maximales sont représentées en 3D en fonction de la température et du R_{mix} sur la Figure 4-7.

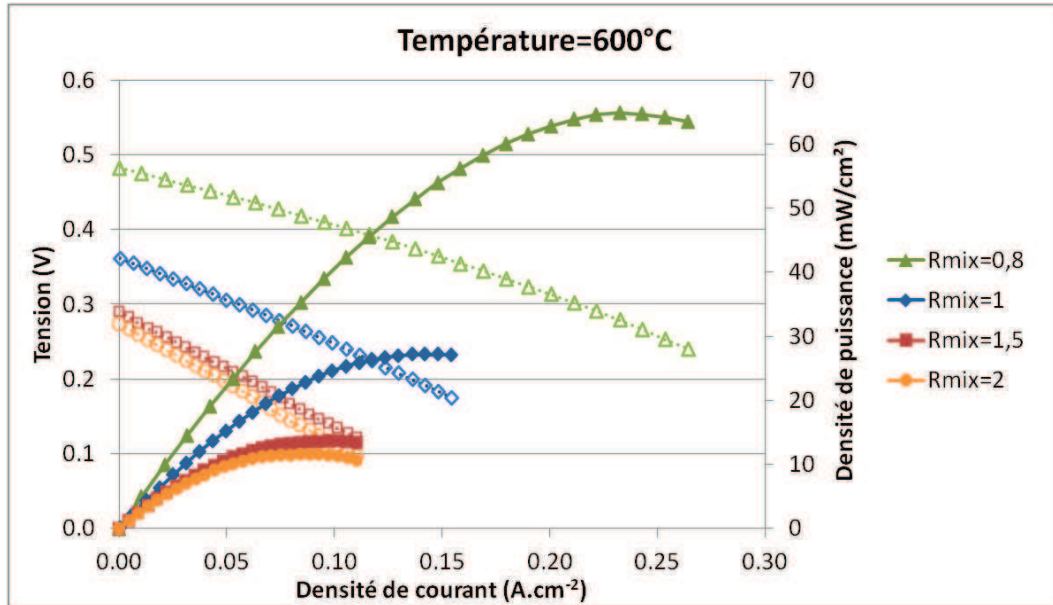


Figure 4-6 : Courbe de polarisation à 600°C pour les différents R_{mix}

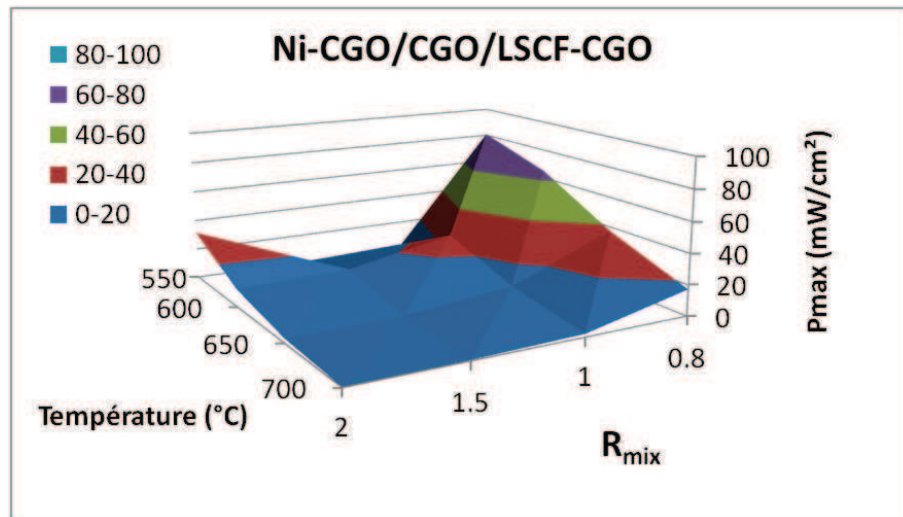


Figure 4-7 : Densité de puissance maximale en fonction de la température et du R_{mix} pour une pile anode support Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO de type 1

Ces résultats permettent de confirmer les deux tendances observées précédemment : les meilleures performances sont donc obtenues à 550°C pour un $R_{mix}=0,8$. La pile n'a pas été testée pour des valeurs de température et de R_{mix} plus basses. La plus haute densité de puissance de 80mW.cm⁻² environ n'améliore pas significativement celle obtenue sur électrolyte support. Ces performances semblent limitées par la faible valeur de l'OCV.

La microstructure de la pile a été observée afin de comprendre ces résultats (Figure 4-8).

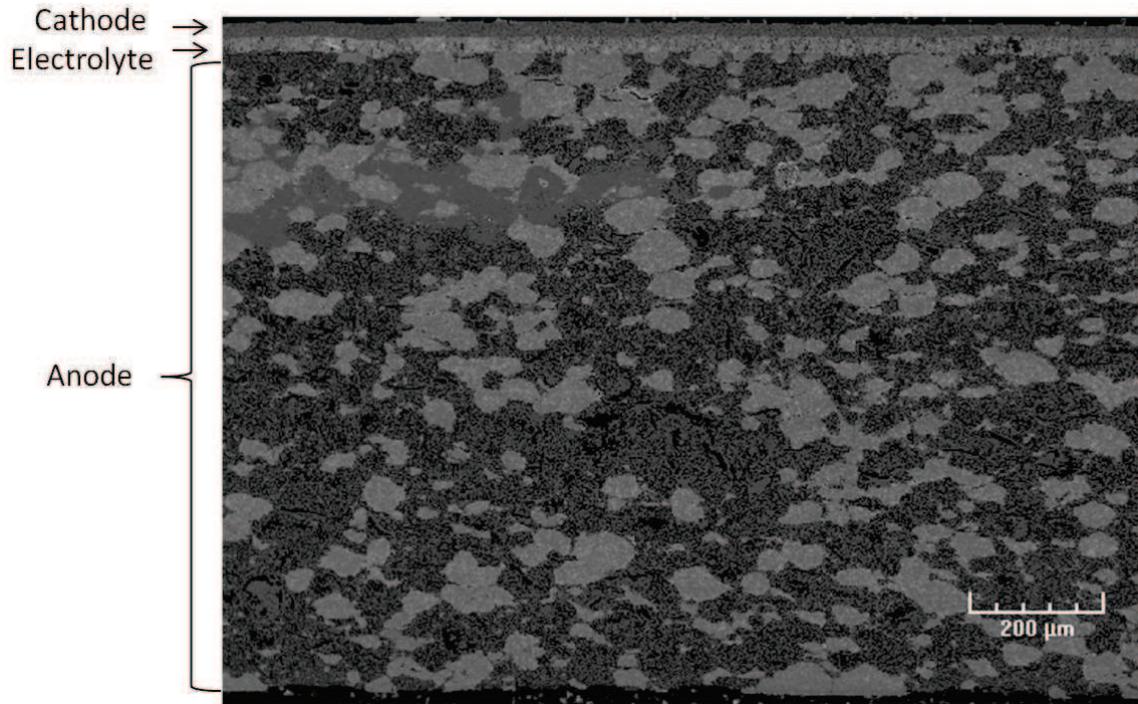


Figure 4-8 : Micrographie MEB de la pile anode support Ni-CGO/CGO/LSCF-CGO de type 1 en coupe après test

La micrographie de l'anode permet d'observer deux constituants de nature différente (zones claires et sombres). Une cartographie EDX des éléments nickel et cérium a été effectuée (Figure 4-9) et permet d'attribuer les zones claires à CGO et les zones sombres au nickel. Le nickel métallique présente une certaine porosité et de gros agrégats de CGO d'environ 100μm sont observés. La distribution de ces agrégats ne semble pas permettre une percolation de la phase CGO ce qui limite la diffusion des ions O^{2-} . La microstructure de l'anode est donc à améliorer en se focalisant sur une diminution de la taille des agrégats de CGO ce qui devrait permettre une meilleure homogénéité de l'anode.

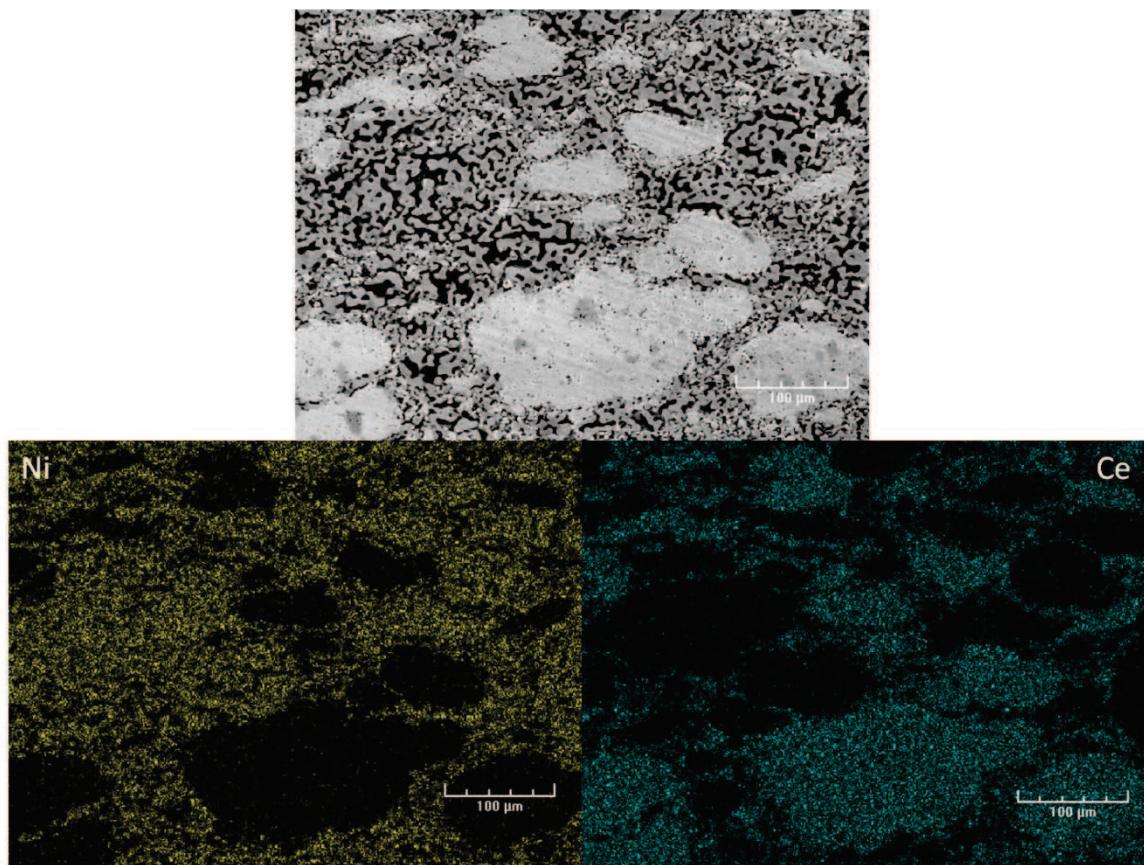


Figure 4-9 : Micrographie de l'anode en haut et cartographie du nickel en bas à gauche et du cérium en bas à droite

La microstructure au niveau des interfaces électrolyte/ électrodes a également été observée (Figure 4-10). La cathode et l'électrolyte ont une épaisseur d'environ 20μm et 30μm respectivement. Par ailleurs, les agrégats de CGO de l'anode ne sont pas présents dans la couche d'électrolyte. Ceci est dû à la désagglomération de l'encre d'électrolyte lorsqu'elle passe au laminoir. Cependant, l'électrolyte est poreux et cette porosité est susceptible de provoquer une diffusion d'hydrogène produit à l'anode vers la cathode entraînant une diminution de l'OCV comme l'a montré Suzuki [48]. Afin d'améliorer les performances de la pile, une amélioration de l'anode et de l'électrolyte est nécessaire.

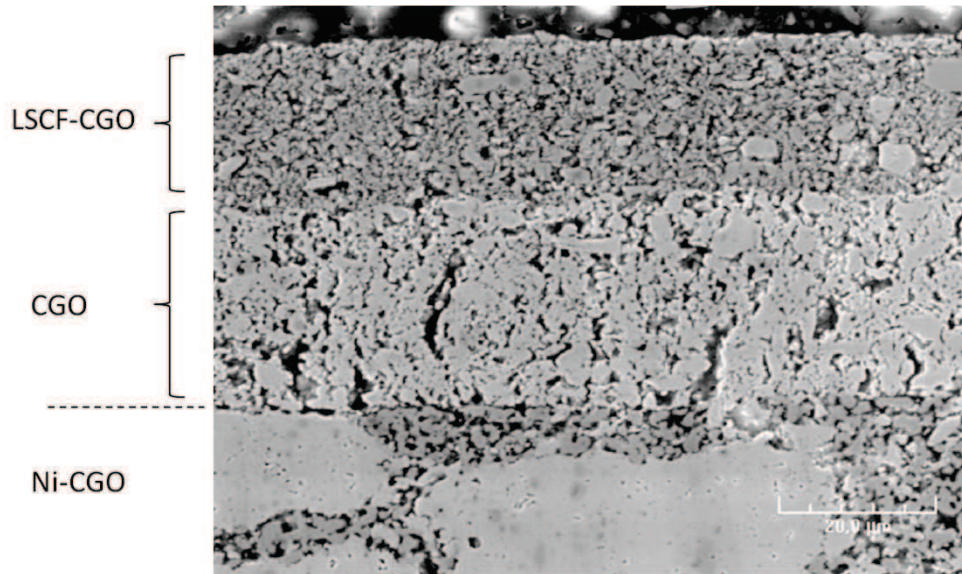


Figure 4-10 : Micrographie au niveau des interfaces anode/ électrolyte/ cathode pour la pile de type 1

2.Modification de l'anode et de l'électrolyte

2.1. Modification de l'anode

Dans l'objectif d'améliorer l'homogénéité de l'anode, la mise en forme de cette dernière a été effectuée à partir de poudres broyées au broyeur planétaire dans des bols en alumine de volume 50mL avec trois billes en alumine de diamètre 1cm.

2.1.1. Co-broyage des poudres d'anode (NiO et CGO) pendant 4 heures

Le premier protocole consiste en un broyage de 4 heures dans l'éthanol. La microstructure de la pile a été observée après réduction de l'anode (Figure 4-11). L'homogénéité de l'anode par rapport à celle où les poudres ont juste été tamisées est nettement améliorée.

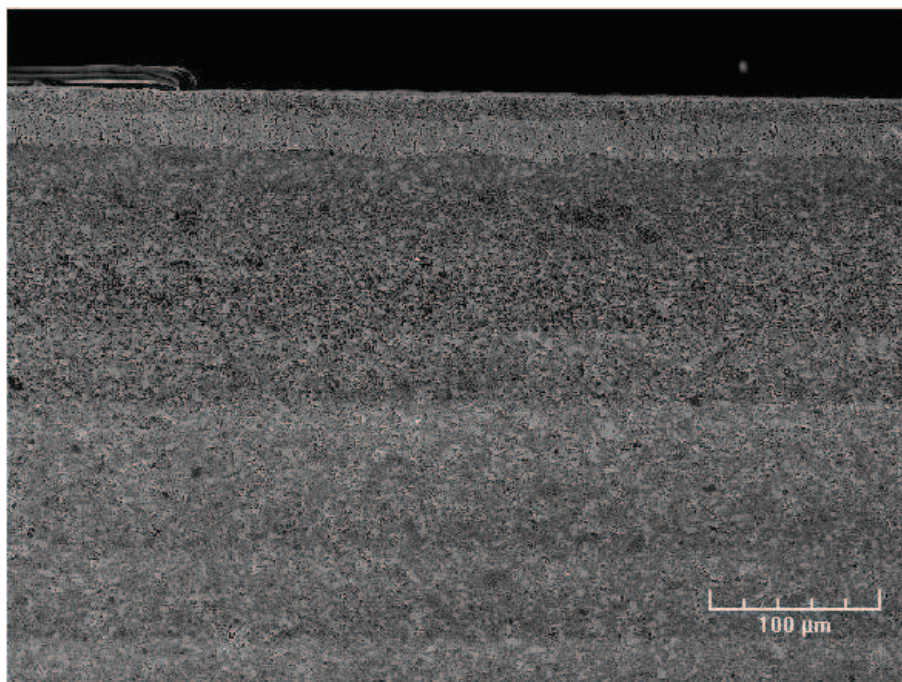


Figure 4-11 : Micrographie MEB de la pile en coupe pour un broyage de l'anode de 4 heures après réduction de l'anode

Une analyse EDX des éléments de l'anode à un grandissement plus élevé a été réalisée (Figure 4-12).

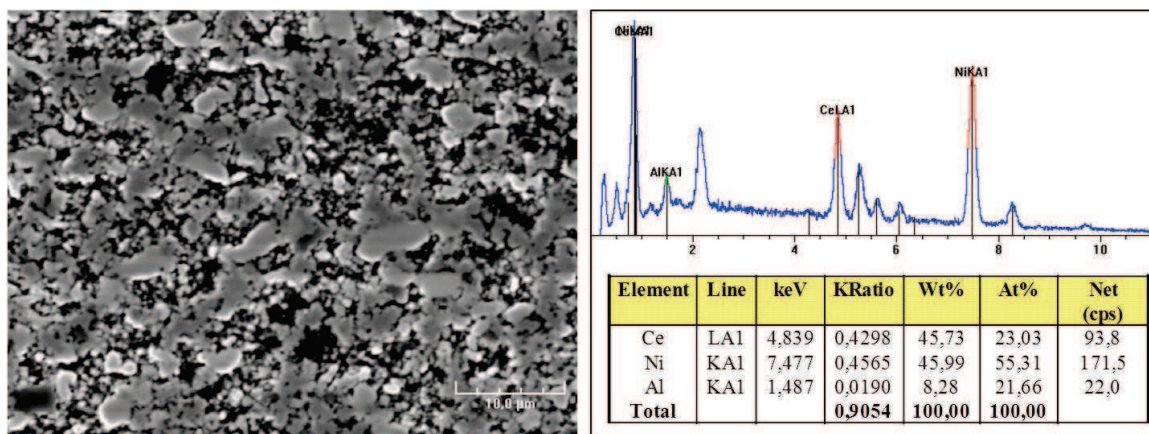


Figure 4-12 : Micrographie de l'anode et analyse EDX correspondante

Après un broyage de 4 heures, il est difficile de distinguer le nickel du CGO sur la micrographie, une cartographie par EDX a donc été réalisée. Le spectre complet nous indique la présence des éléments nickel, cérium, or (ayant servi à la métallisation), aluminium, carbone et oxygène. En ne tenant pas compte des éléments légers (O et C), pour lesquels l'analyse EDX n'est pas adaptée, et de l'or, l'aluminium est détecté à

environ 8% en masse. Cette valeur de 8% ne correspond pas à la teneur absolue en aluminium dans la zone analysée mais cette valeur n'est pas négligeable devant celles du cerium et du nickel (~ 46%). Le nickel et le cérium sont en proportion massique cohérente. Des cartographies ont donc été effectuées pour ces trois éléments (Figure 4-13).

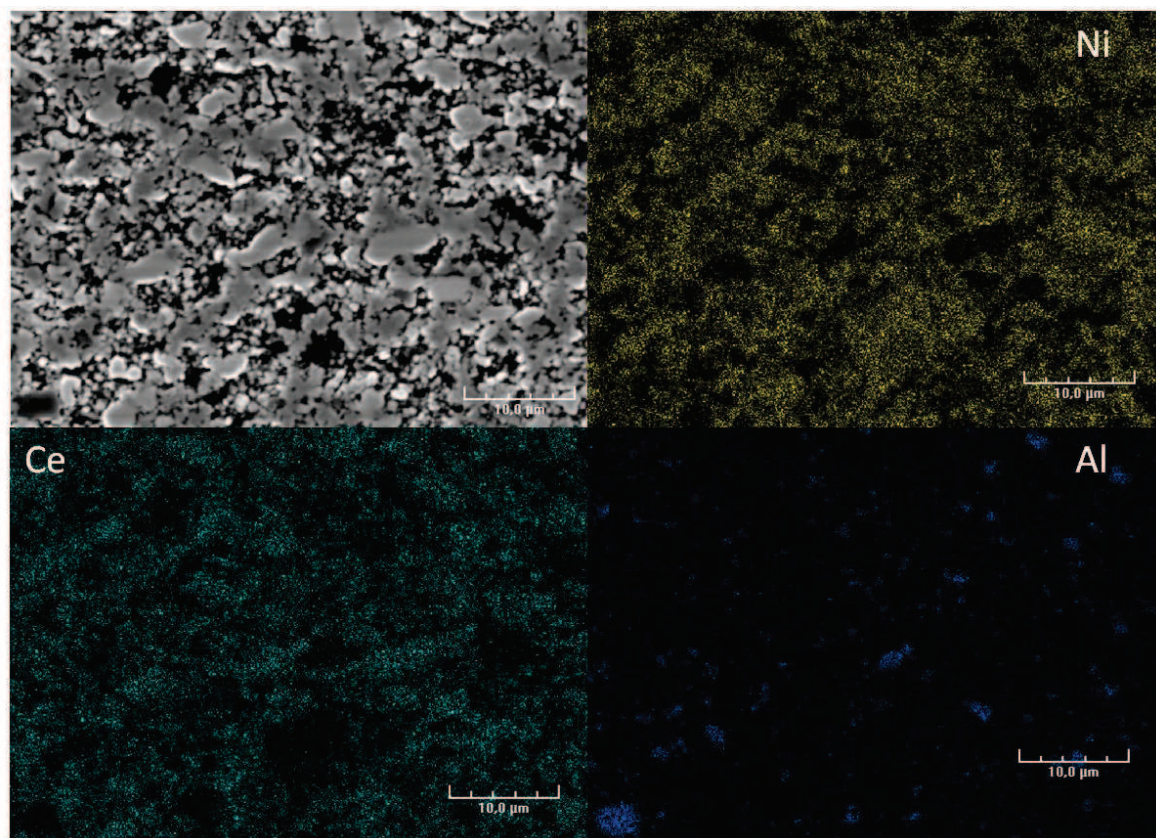


Figure 4-13 : Cartographies d'une zone de l'anode (en haut à gauche) pour les éléments Ni (en haut à droite), Ce (en bas à gauche) et Al (en bas à droite)

Les éléments nickel et cérium sont répartis de façon homogène permettant une meilleure intrication des 2 phases Ni et CGO. L'aluminium apparaît de manière dispersée sur l'image et les particules contenant cet élément ont une taille de quelques micromètres. Ces particules sont de l'alumine (Al_2O_3) provenant des billes de broyage. L'alumine étant un matériau isolant, sa présence dans l'anode n'est pas souhaitable. De nouvelles piles ont donc été réalisées avec un temps de co-broyage de poudre diminué.

2.1.2. Co-broyage des poudres d'anode (NiO et CGO) pendant 5 minutes

Les micrographies réalisées après réduction de l'anode indiquent une bonne homogénéité de l'anode après un broyage de 5 minutes (Figure 4-14). Malgré la démarcation de zones claires (CGO) et foncées (Ni) au niveau de l'anode, il n'y a pas de gros agglomérats de CGO.

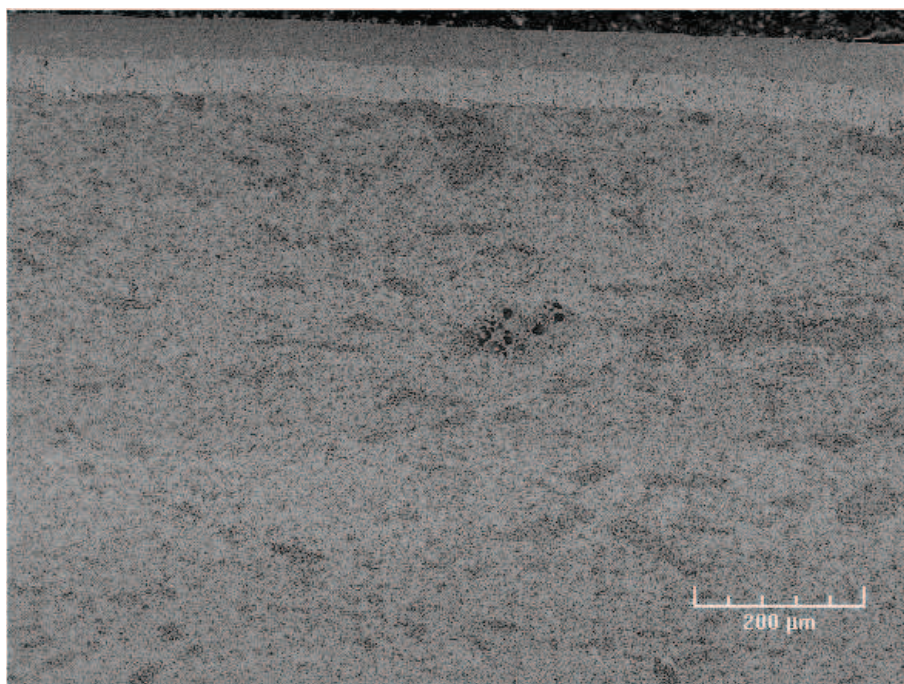


Figure 4-14 : Micrographie MEB de la pile en coupe pour un co-broyage des poudres d'anode de 5 minutes

Des analyses par EDX ont été réalisées au niveau d'une zone de l'anode (Figure 4-15). Le pic correspondant à l'aluminium n'apparaît pas et le pourcentage massique d'environ 1% n'est pas significatif. Un broyage de 5 minutes seulement est donc suffisant pour obtenir une anode homogène sans pollution par l'alumine. Ce protocole sera conservé pour la mise en forme des prochaines piles.

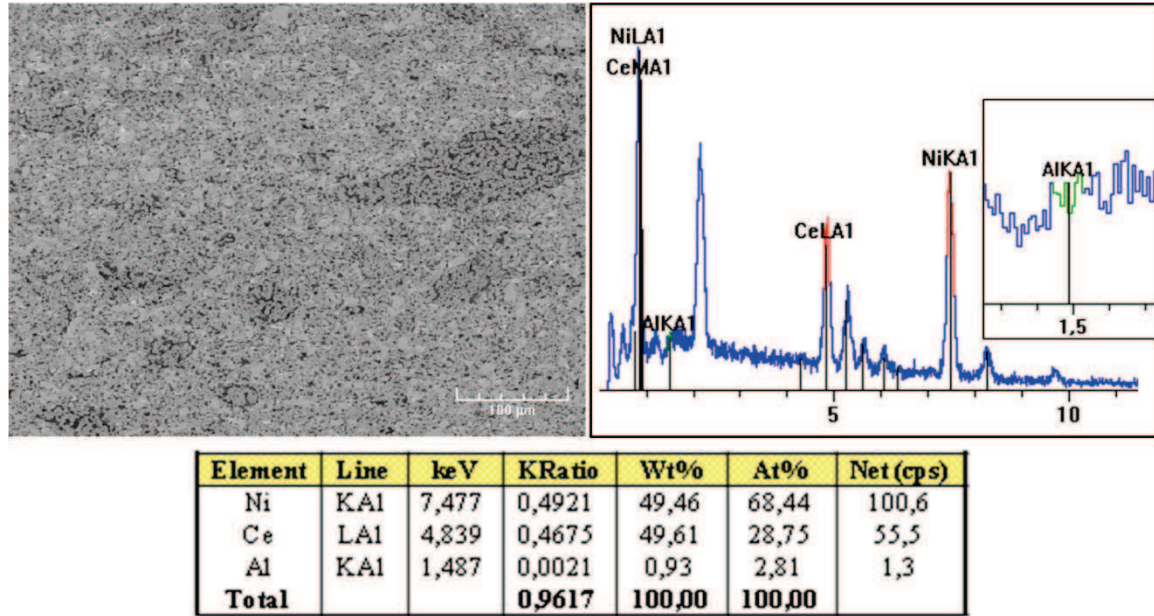


Figure 4-15 : Micrographie de l'anode à gauche et spectre EDX correspondant à droite pour un co-broyage des poudres d'anode de 5 minutes

2.2. Etude de densification de l'électrolyte

La porosité de l'électrolyte étant un paramètre déterminant pour les performances de la pile, une étude de densification des dépôts par sérigraphie a été menée sur des substrats en alumine en regardant l'influence du taux de solvant de l'encre et de la température de recuit.

2.2.1. Influence du taux de solvant

De nouvelles encres d'électrolyte ont donc été préparées avec des taux de solvant différents : 6, 8, 10, 12 et 14 gouttes de solvant par gramme de poudre. La composition de l'encre pour la pile de type 1 étant de 8 gouttes/g. Une couche de chaque encre a été déposée sur un substrat en alumine et chaque couche a été recuite de manière identique au recuit des électrolytes précédents à savoir 1200°C pendant 6h puis 1350°C pendant 4h.

Des micrographies au MEB ont été réalisées en coupe et en surface des échantillons (Figure 4-16). Les images en coupe ont été obtenues en cassant les échantillons, contrairement aux micrographies sur piles où l'échantillon a été poli avant observation. Les micrographies du dépôt 14 gouttes/ g sont similaires à celle du dépôt 12 gouttes/ g et ne sont pas présentées ici. Les micrographies en coupe montrent des dépôts qui semblent denses quel que soit le taux de solvant utilisé. Concernant l'électrolyte à 8 gouttes/ g, seul le substrat en alumine est différent par rapport à l'étude préliminaire (pile de type 1) ; l'amélioration de l'état de surface du substrat semble donc apporter une meilleure densification du dépôt sérigraphié. L'épaisseur des couches diminue lorsque le taux de solvant augmente : les dépôts à 6, 8, 10 et 12 gouttes/ g ont une épaisseur de 12 μ m, 5 μ m, 3 μ m et 2 μ m respectivement. En surface, le dépôt ne recouvre pas la totalité du substrat et plus le taux de solvant augmente moins la surface du substrat est recouverte. Une seule couche d'une encre à fort taux de solvant n'est donc pas suffisante.

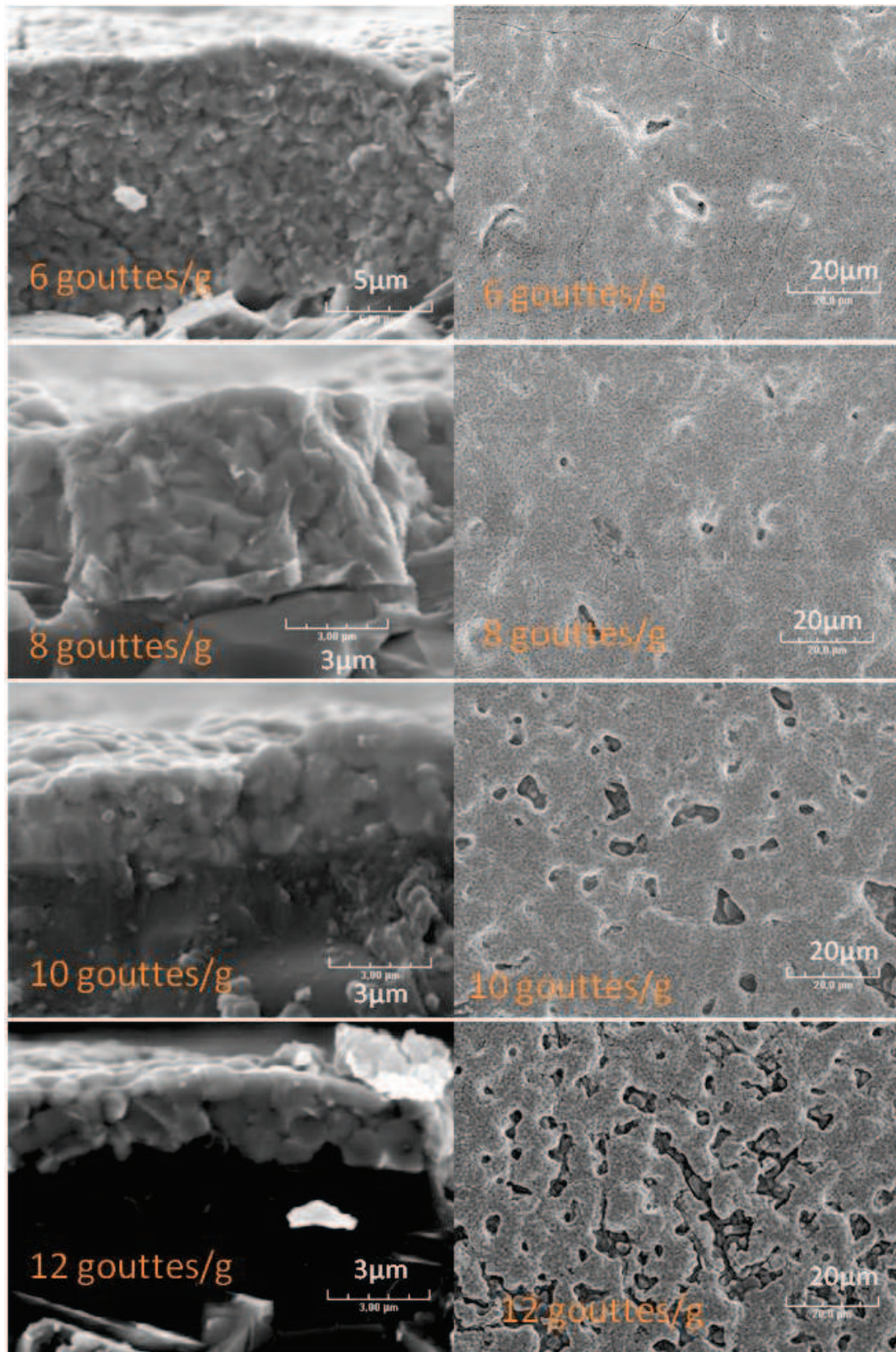


Figure 4-16 : Micrographies MEB des dépôts d'électrolyte avec des encres de composition 6, 8, 10 et 12 gouttes/ g recuit sur substrat en alumine à 1200°C pendant 6 heures puis 1350°C pendant 4 heures

2.2.2. Influence de la température de recuit

L'influence de la température finale de recuit a été étudiée sur des dépôts avec une encre à 8 gouttes/g. Les micrographies de surfaces sont reportées sur la Figure 4-17 pour des recuits de 1200°C pendant 6 heures puis à 1350°C, 1380°C ou 1400°C pendant 4 heures. L'augmentation de la température finale du recuit permet une meilleure cohésion entre les particules. Un protocole de frittage avec un recuit final à 1400°C semble donc favoriser la densification de l'électrolyte. Ce protocole a donc été conservé pour les prochains recuits d'électrolyte.

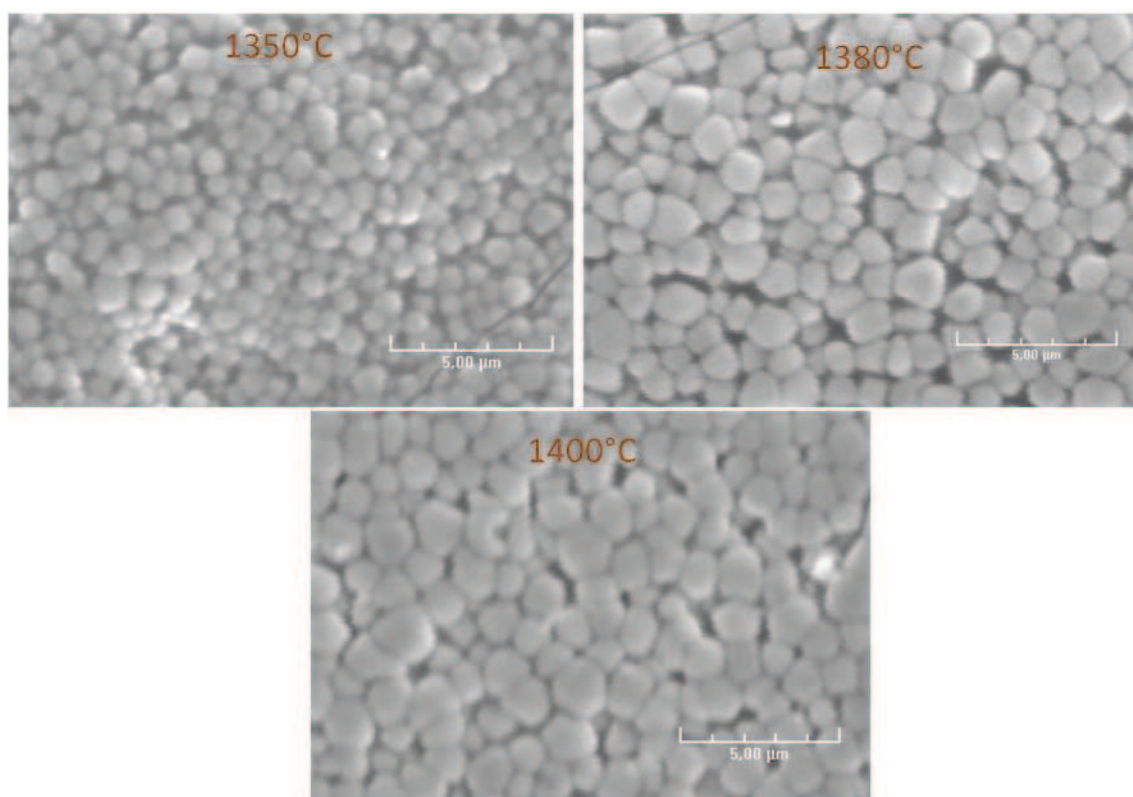


Figure 4-17 : Micrographies MEB en surface de couches d'électrolyte 8 gouttes/ g pour des recuits finaux de 1350°C, 1380°C et 1400°C

2.2.3. Influence de l'épaisseur

Afin de combler les défauts en surface observés pour une seule couche d'électrolyte, plusieurs dépôts sont nécessaires. Des dépôts de 3 et 5 couches ont été réalisés avec des

encres avec un taux de 8 gouttes/g et de 14 gouttes/g. Les dépôts ont été recuits à 1200°C pendant 6 heures puis à 1400°C pendant 4 heures. Les micrographies en coupe et en surface sont montrées sur la Figure 4-18. L'épaisseur des dépôts est ainsi augmentée : les couches à 8 gouttes/g font 20µm et 25µm pour 3 et 5 dépôts respectivement et les couches à 14 gouttes/g font 7µm et 12µm pour 3 et 5 dépôts respectivement. Concernant l'encre à 8 gouttes/g, le substrat en alumine, n'est pas visible, les défauts sont comblés par la succession de couches. Pour l'encre à 14 gouttes/g, des petits défauts sont encore visibles mais beaucoup moins nombreux que lorsqu'une seule couche est déposée.

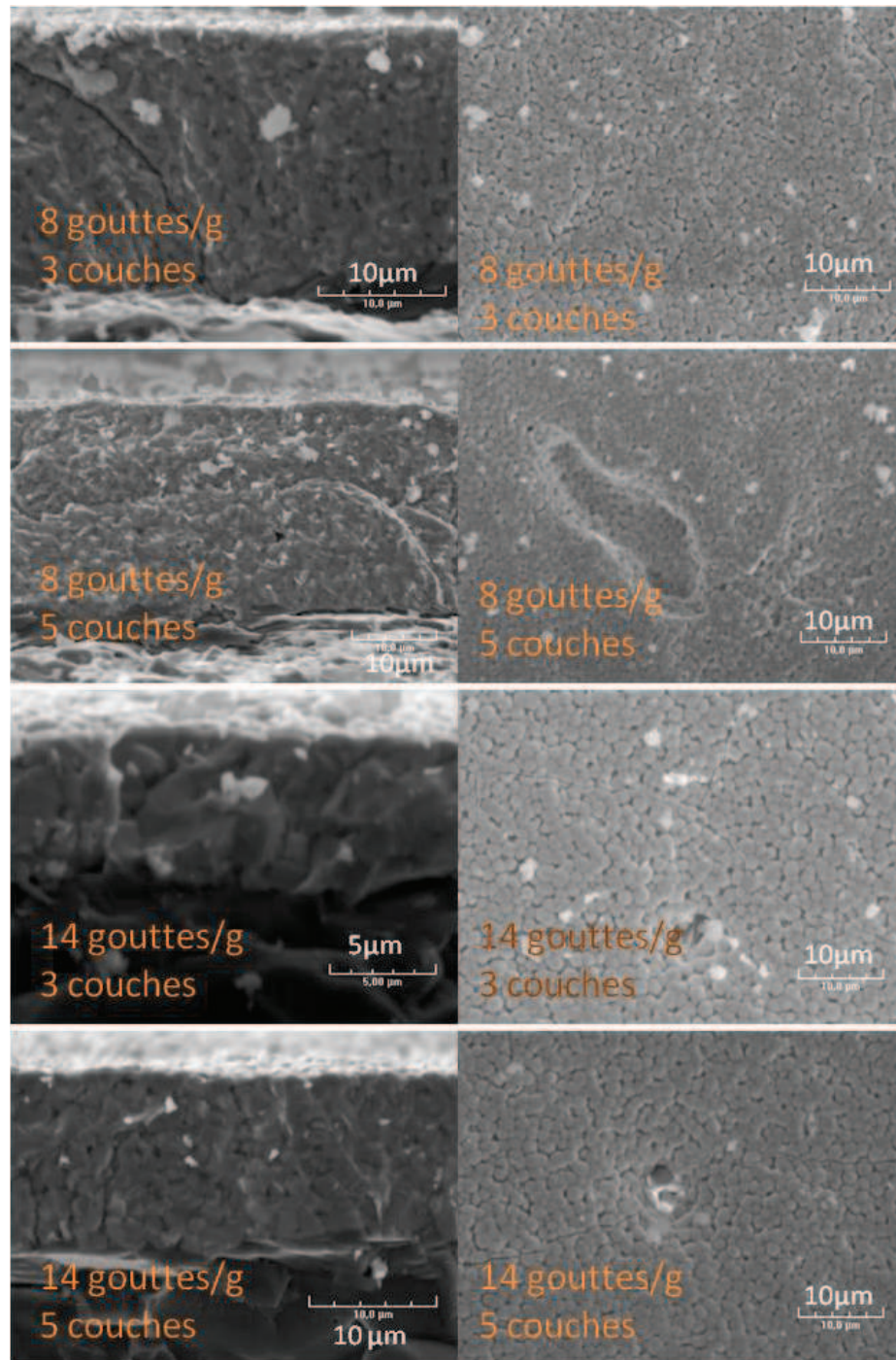


Figure 4-18 : Micrographie MEB des dépôts 8 gouttes/ g et 14 gouttes/ g pour 3 et 5 couches pour un recuit final à 1400°C

Mise à part l'épaisseur de l'électrolyte, la microstructure ne semble pas être différente entre de l'encre à 8 gouttes/ g et une encre à 14 gouttes/ g pour un recuit final

à 1400°C. L'influence du taux de solvant sera donc étudiée sur une pile afin d'identifier plus précisément son influence.

3. Etude de piles

Suite aux études visant à améliorer l'anode et l'électrolyte, trois nouvelles piles ont été réalisées. Ces piles sont préparées à partir des poudres d'anode broyées pendant 5 minutes au broyeur planétaire. Elles se distinguent par leurs électrolytes et la température finale du recuit de ce dernier. Les différences entre les piles de type 2, 3 et 4 sont récapitulées dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Récapitulatif de la mise en forme des électrolytes pour les piles de type 2, 3 et 4

Pile	Taux de solvant	Nombre de couches d'électrolyte	Température de recuit finale
Type 2	8 gouttes/ g	2	1350°C
Type 3	14 gouttes/ g	5	1400°C
Type 4	8 gouttes/ g	5	1400°C

Pour chaque test de pile, une élévation de température de 50°C par rapport à la température du four est observée. Les températures mentionnées sont celles du four.

3.1. Etude de pile type 2

3.1.1. Microstructure de l'électrolyte

Cette pile de type 2 a subi une modification au niveau de l'anode par rapport à la pile de type 1 de l'étude préliminaire, les poudres d'anode ont ici été broyées pendant 5 minutes. La micrographie de l'électrolyte de la pile de type 2 nous montre un électrolyte poreux d'une épaisseur d'environ 60µm (Figure 4-19). Le protocole de mise

en forme de l'électrolyte est inchangé par rapport à l'étude préliminaire, cependant il a une épaisseur 2 fois plus importante pour cette pile, cette différence n'étant pas expliquée.

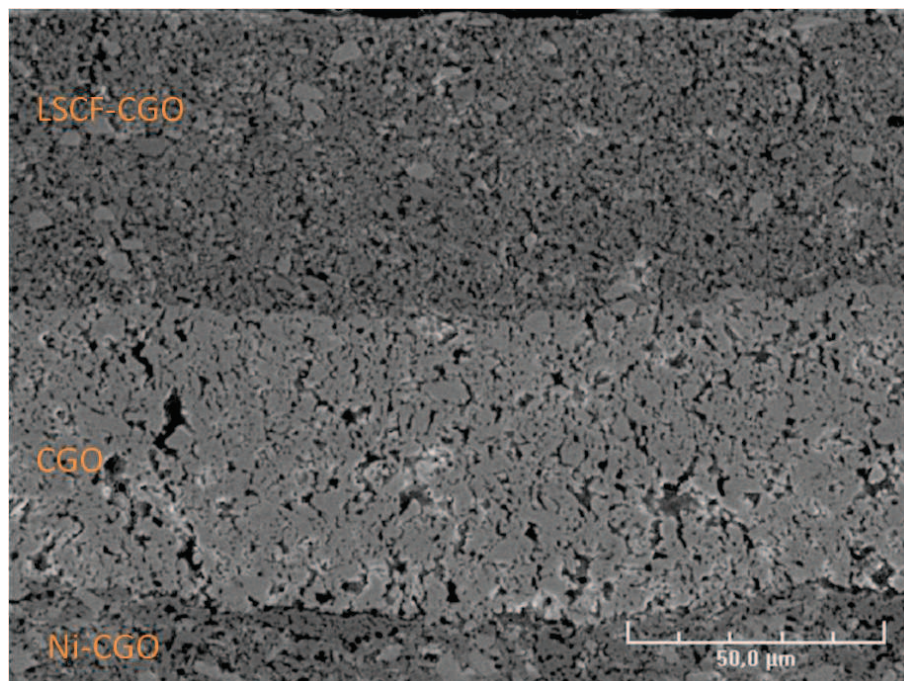


Figure 4-19 : Micrographie MEB d'une section transverse anode/ électrolyte/ cathode de la pile de type 2

3.1.2. Performances électriques

Compte tenu des faibles performances de la pile de type 1 à haute température et à $R_{\text{mix}} = 2$, cette pile a été testée à 600°C puis à 550°C pour $R_{\text{mix}} = 1,5$, 1 et 0,8 dans un premier temps (Figure 4-20). Un R_{mix} de 0,6 a ensuite été testé pour la température de 550°C.

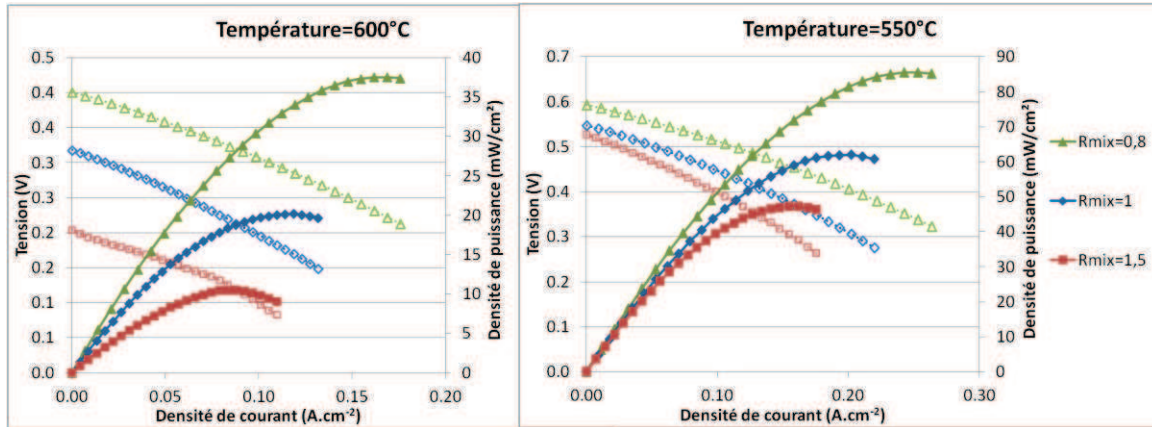


Figure 4-20 : Courbes de polarisation de la pile type 2 obtenues à 600°C et 550°C

Une augmentation de l'OCV et de la densité de puissance maximale est observée lorsque la température et le R_{mix} diminuent ce qui était attendu au regard de l'étude préliminaire. Pour $R_{mix} = 0,8$ à 550°C, la densité de puissance maximale est de 85 mW.cm^{-2} , ce qui est seulement 5 mW.cm^{-2} au-dessus de la pile où la poudre d'anode a été tamisée. Malheureusement, un autre paramètre a été modifié sur cette pile : l'épaisseur de l'électrolyte est ici 2 fois plus importante que celle de l'électrolyte de la pile de type 1. Il est donc difficile de conclure sur l'influence de la mise en forme de l'anode.

Pendant le palier à 550°C, un rapport CH_4/O_2 égal à 0,6 a été testé (Figure 4-21). Une augmentation de l'OCV ainsi qu'une diminution de l'ASR sont observées, cela permet d'obtenir une densité de puissance maximale de 160 mW.cm^{-2} environ. La valeur du R_{mix} est donc un paramètre essentiel pour améliorer les performances.

Afin d'interpréter ces résultats, il faut tenir compte de la microstructure de l'électrolyte qui est poreux (Figure 4-20). D'après les résultats de la catalyse sur la poudre d'anode, il y a plus d'hydrogène produit lorsque R_{mix} et la température augmentent. Un R_{mix} trop élevé permet de produire de l'hydrogène en quantité suffisante pour qu'il diffuse à travers la porosité de l'électrolyte. Cela engendre une diminution de $\text{P}(\text{O}_2)$ à la cathode et donc fait diminuer l'OCV ce qui se vérifie sur les courbes de polarisation.

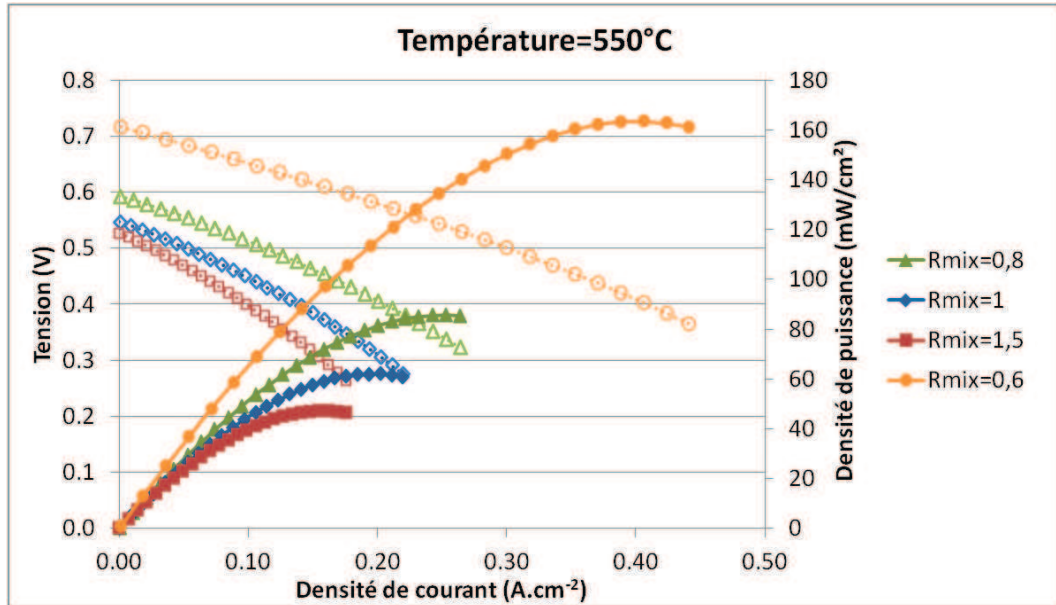


Figure 4-21 : Courbes de polarisation de la pile de type 2 à 550°C pour $R_{mix} = 1,5, 1, 0,8$ et $0,6$

Dans ces conditions, le taux d'utilisation du combustible atteint une valeur de 5,7% avec une efficacité globale de 3,2%. Ces résultats sont faibles mais correspondent à ceux d'une pile monochambre en général. Un test a été effectué à $R_{mix} = 0,5$ mais l'OCV chute brutalement pour cette valeur.

3.1.3. Résistances de polarisation

Des mesures d'impédance ont été réalisées à 550°C de 100kHz à 25mHz avec une amplitude de 50mV pour chaque R_{mix} afin de comprendre l'influence du R_{mix} et le comportement de la pile (Figure 4-22). Deux contributions dans la partie basse fréquence (en dessous de 1kHz) sont identifiées et correspondent aux phénomènes se produisant aux électrodes. Ces diagrammes ont été modélisés par un montage électrique mettant en série une résistance (R_1) et 2 montages parallèles R/CPE (R_2/CPE_2 et R_3/CPE_3). La résistance R_1 est attribuée à celle de l'électrolyte et les résistances R_2 et R_3 sont attribuées aux électrodes mais elles n'ont pas fait l'objet d'une identification précise. Les valeurs de R_1 , de $R_2 + R_3$ et de $R_1 + R_2 + R_3$ en fonction du R_{mix} sont données Figure 4-23.

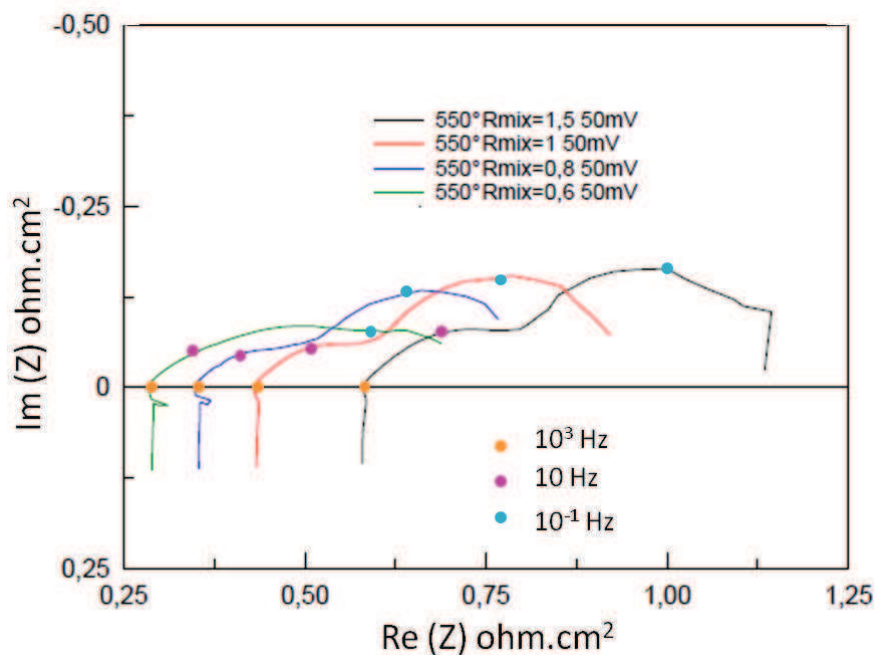


Figure 4-22 : Diagrammes de Nyquist de la pile de type 2 à 550°C pour les différentes valeurs de R_{mix}

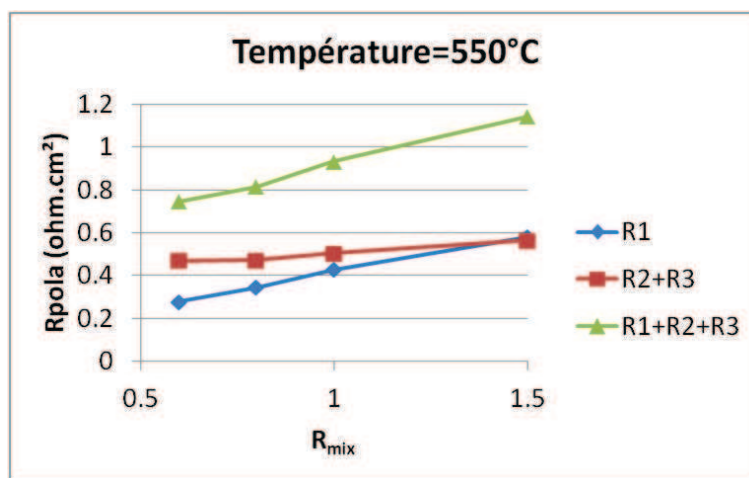


Figure 4-23 : Résistance de polarisation à 550°C de l'électrolyte (R_1), des électrodes ($R_2 + R_3$) et de la pile ($R_1 + R_2 + R_3$) en fonction du R_{mix}

Globalement, la résistance totale de la pile diminue lorsque R_{mix} diminue. Les résistances de polarisation de l'électrolyte et des électrodes sont du même ordre de grandeur. Ces courbes indiquent également que la résistance de polarisation des électrodes diminue légèrement avec R_{mix} mais la résistance de polarisation de l'électrolyte diminue de manière plus marquée lorsque R_{mix} diminue.

L'interprétation de l'influence du R_{mix} sur les résistances de polarisation des électrodes et de l'électrolyte est difficile à réaliser. Peu d'auteurs ont reporté des caractérisations par spectroscopie d'impédance complexe sur pile monochambre. L'équipe de Napporn a néanmoins observé une diminution des résistances de polarisation de l'électrolyte et des électrodes lorsque R_{mix} diminue pour une température de four constante. Ils attribuent cette diminution des résistances de polarisation à une élévation de la température qui est plus importante à R_{mix} faible qu'à R_{mix} élevé [43]. Ils obtiennent ainsi le comportement attendu des résistances de polarisation à savoir une diminution lorsque la température augmente.

Malheureusement, une étude en température de notre pile indique que ce paramètre ne va pas dans le sens « attendu ». Les valeurs des résistances de polarisation pour un R_{mix} constant ($R_{mix} = 0,8$) pour les températures de 600°C et 550°C sont présentées Figure 4-24. La diminution de la température engendre une légère diminution de la résistance de polarisation de l'électrolyte et des électrodes amenant une diminution de la résistance globale de la pile. La conclusion de l'équipe de Napporn, qui dit qu'un R_{mix} faible permet une élévation de la température et donc une diminution des résistances de polarisation, n'est pas valable dans notre cas puisque lorsque la température augmente, la résistance de polarisation augmente.

Nous n'avons pas trouvé d'interprétation concernant l'évolution des résistances de polarisation avec R_{mix} et la température. Cependant, il se pourrait que la porosité de l'électrolyte engendre un comportement « anormal » de ces résistances de polarisation. Une étude plus approfondie avec un électrolyte dense serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

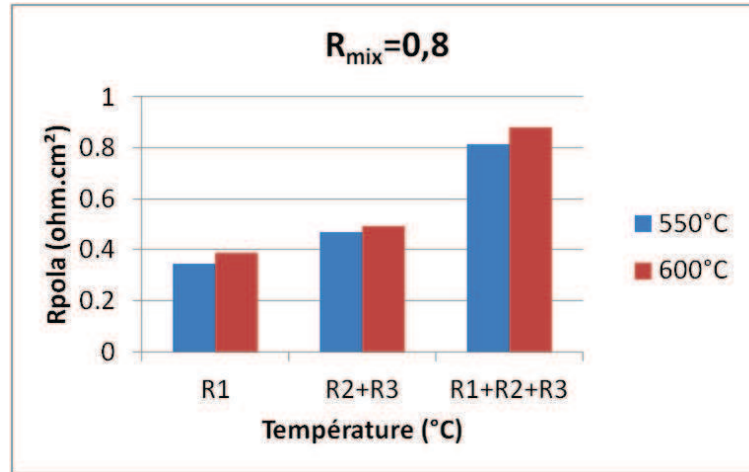


Figure 4-24 : Résistance de polarisation de l'électrolyte (R1), des électrodes (R2+ R3) et de la pile (R1+ R2+ R3) à $R_{mix} = 0,8$ pour les températures de 550°C et 600°C

3.1.4. Résumé des résultats de pile type 2

Lorsque la température et le R_{mix} diminuent, les valeurs de l'OCV augmentent et les valeurs des résistances de polarisation diminuent ce qui permet d'obtenir la meilleure densité de puissance de 160 mW.cm^{-2} à une température de 550°C et pour un R_{mix} de 0,6. Toutefois, la diminution du R_{mix} et de la température est limitée car l'OCV chute brutalement pour $R_{mix} = 0,5$ dû à un arrêt des réactions à l'anode et une diminution trop importante de la température entraîne un arrêt de la catalyse des réactions de combustion.

Ces influences de la température et du R_{mix} semblent liées à la porosité de l'électrolyte permettant une diffusion d'hydrogène de l'anode à la cathode. C'est donc en limitant la production d'hydrogène que les meilleures performances sont obtenues. Un électrolyte poreux est donc préjudiciable pour le développement d'une pile monochambre, un électrolyte dense est nécessaire afin de bloquer cette diffusion d'hydrogène. De nouvelles piles ont été réalisées avec une mise en forme d'électrolyte différente dans le but de diminuer sa porosité.

3.2. Etude de pile de type 3

Cette pile a été réalisée avec de la poudre d'anode broyée pendant 5 minutes, pré-recuite à 1200°C pendant 2 heures. 5 couches de l'encre d'électrolyte à 14 gouttes de solvant par gramme de poudre ont été déposées sur cette anode et un recuit à 1200°C est appliqué pendant 6 heures, puis 1400°C pendant 4 heures. Une cathode et une grille d'or sont ajoutées par sérigraphie similairement aux piles précédentes. Cette pile a été testée pour des températures de four allant de 600°C à 525°C par palier de 25°C avec les valeurs de R_{mix} de 1,5, 1, 0,8 et 0,6.

3.2.1. Microstructure de l'électrolyte

La micrographie de l'électrolyte nous indique une épaisseur d'environ 25µm avec une porosité importante même après un recuit à 1400°C (Figure 4-25). La principale différence avec la pile précédente est donc une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte.

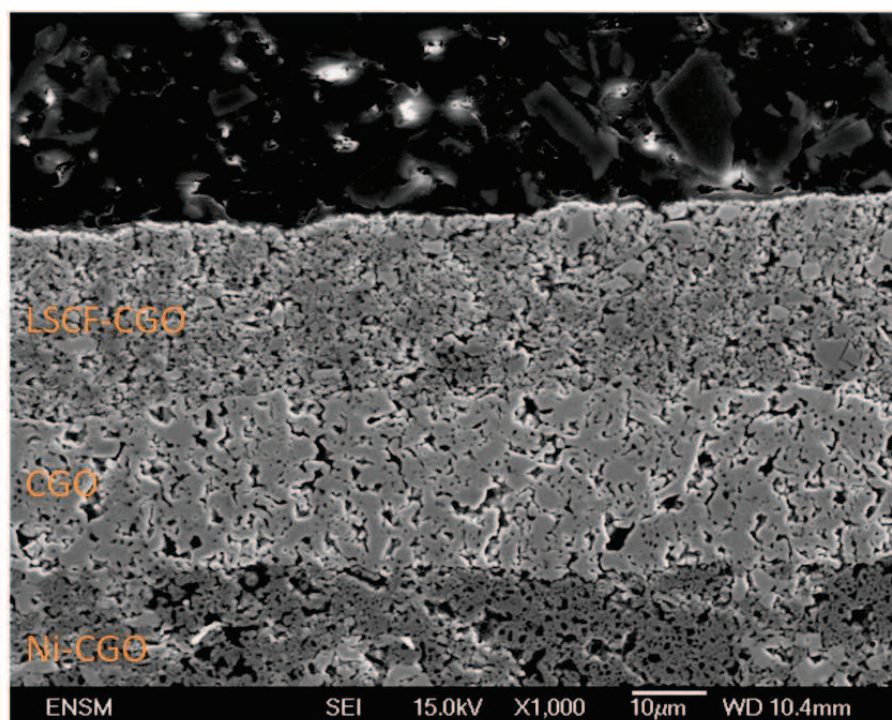


Figure 4-25 : Micrographie MEB de la pile de type 3 au niveau de l'électrolyte

3.2.2. Elévation de la température de la pile

Comme expliqué dans le paragraphe 1.3. de ce chapitre, une élévation de température a été observée pour chaque pile anode support. Cette élévation (ΔT) a été analysée plus en détail lors de l'étude de la pile de type 3. La Figure 4-26 présente l'écart entre la température du thermocouple au niveau de la pile et la température du four pour chaque R_{mix} étudié.

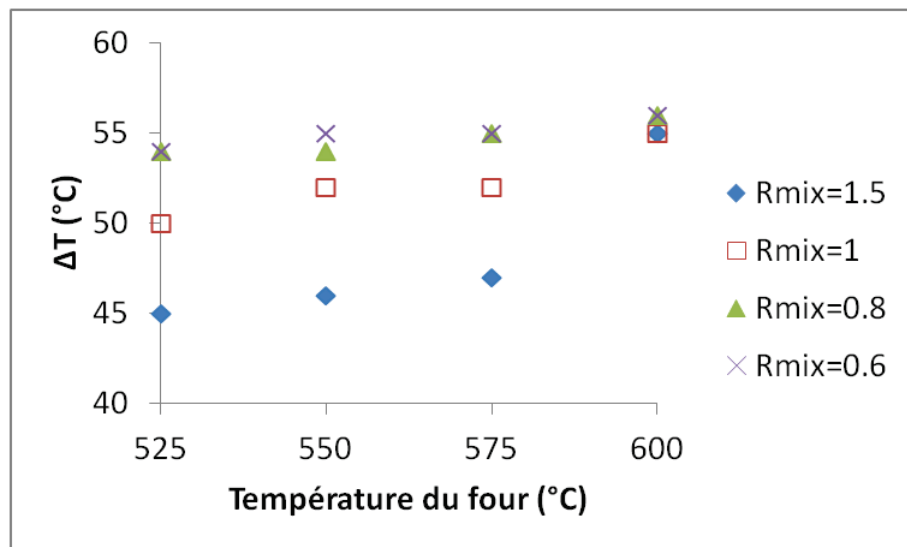


Figure 4-26 : Différence de température entre la valeur du thermocouple et celle de la pile en fonction de la température du four pour chaque R_{mix}

La température de la pile est supérieure de 45°C à 55°C à la température du four. ΔT dépend à la fois du R_{mix} et de la température du four. ΔT augmente lorsque R_{mix} diminue ce qui est dû à la part de la réaction totale, plus exothermique que la combustion partielle, qui est plus importante dans le cas d'un R_{mix} proche de 0,5. Ce phénomène a déjà été observé par Napporn [43]. La différence entre un R_{mix} de 0,8 et de 0,6 n'est toutefois pas significative dans notre cas. L'effet de la température de four n'est pas significatif sauf pour $R_{mix}=1,5$ à 600°C où un ΔT de 55°C est observé. L'interprétation de ce phénomène n'a pas été trouvée.

3.2.3. Performances électriques

Les OCV obtenues ainsi que les densités de puissance maximales sont présentées Figure 4-27.

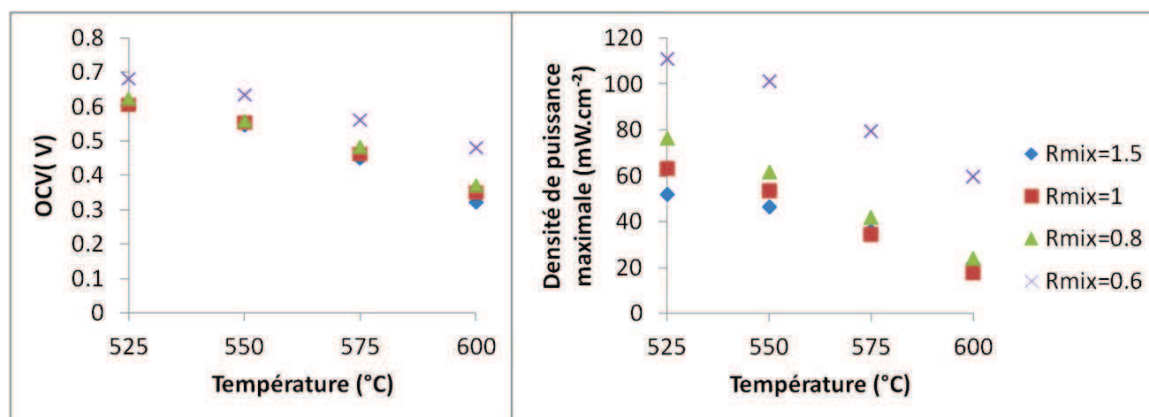


Figure 4-27 : OCV et densité de puissance maximale en fonction de la température pour les différents R_{mix}

L'OCV augmente lorsque R_{mix} et la température diminuent, ce qui engendre la même tendance pour les densités de puissance maximales. Cependant, ces dernières sont plus faibles que pour la pile précédente (100mW.cm⁻² contre 160mW.cm⁻² à 550°C et pour $R_{mix}=0,6$). Les efficacités faradique (correspondant au taux d'utilisation du combustible) et globale sont représentées Figure 4-31.

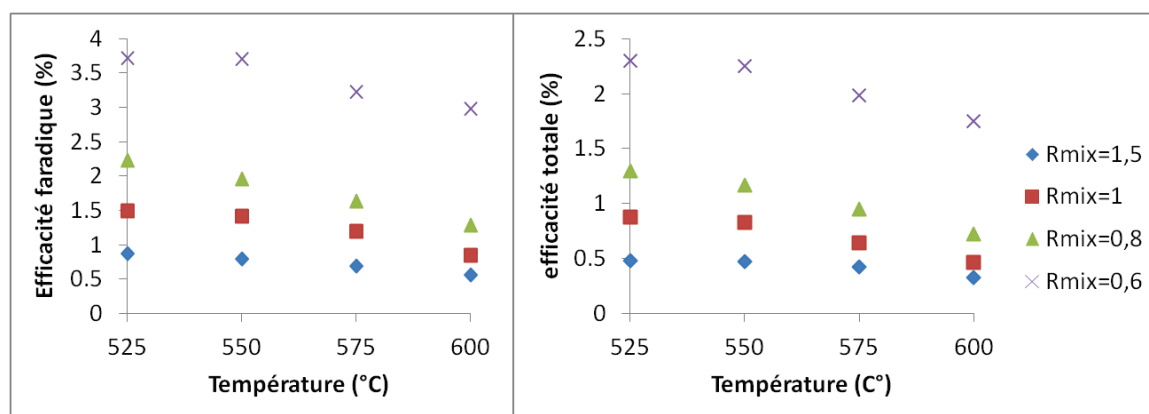


Figure 4-28 : Efficacités faradique et totale de la pile en fonction de la température pour chaque R_{mix}

Ces efficacités suivent l'évolution de la densité de puissance maximale par rapport à la température et à R_{mix} . Comme l'efficacité faradique prend en compte le débit initial

de combustible et que les meilleures performances sont obtenues lorsque le débit de méthane est le plus faible ($R_{\text{mix}} = 0,6$), les efficacités calculées sont doublement favorisées à R_{mix} faible. Néanmoins, ces valeurs sont plus faibles que celles de la pile précédente.

3.2.4. Résistances de polarisation

Les résistances de polarisation ont également été mesurées avec l'identification de l'électrolyte (R_1) et des électrodes ($R_2 + R_3$). D'une manière générale, les valeurs de résistances de polarisation sont supérieures comparées à celles de la pile précédente. Les valeurs pour l'électrolyte, les électrodes et la pile totale obtenues à 550°C sont présentées Figure 4-29 afin d'être comparées aux valeurs de la pile précédente (Figure 4-23).

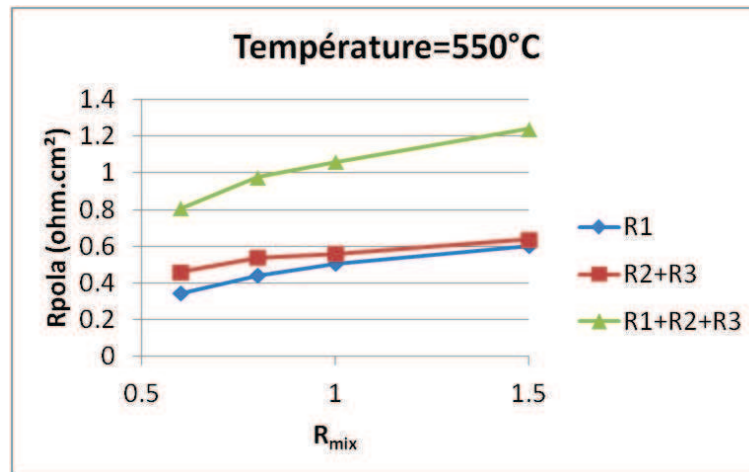


Figure 4-29 : Résistance de polarisation de l'électrolyte (R_1), des électrodes ($R_2 + R_3$) et de la pile ($R_1 + R_2 + R_3$) à 550°C en fonction du R_{mix}

Les résistances de polarisation ont un comportement similaire à la pile précédente à savoir une diminution lorsque R_{mix} diminue. Concernant la résistance de l'électrolyte, on note des valeurs supérieures à la pile précédente alors que la résistance de polarisation des électrodes est quasiment identique. Ceci est également vérifié à 600°C. Cela engendre donc une légère augmentation de la résistance de polarisation totale de la pile.

En regardant l'influence de la température sur les résistances de polarisation pour $R_{\text{mix}} = 0,8$, celle de l'électrolyte diminue lorsque la température diminue alors que celle

des électrodes augmente (Figure 4-30). La résistance de polarisation des électrodes suit une évolution « attendue » avec la température contrairement à l'électrolyte. La diminution de la résistance de polarisation de l'électrolyte est compensée par l'augmentation de celle des électrodes et donc la résistance globale de la pile n'est pas influencée par la température.

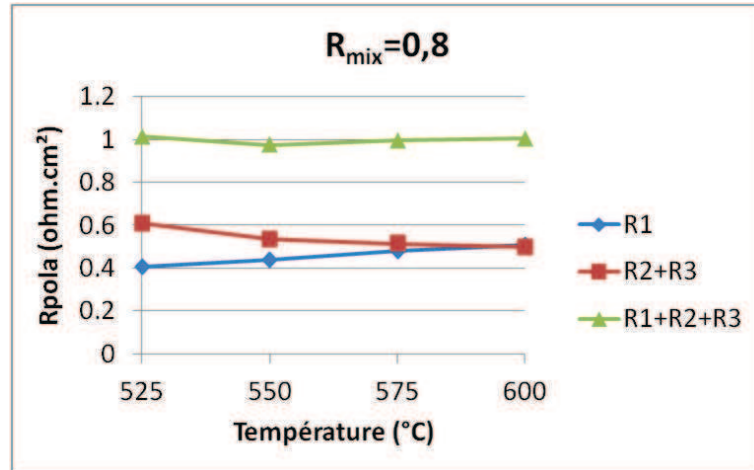


Figure 4-30 : Résistance de polarisation de l'électrolyte ($R1$), des électrodes ($R2+ R3$) et de la pile ($R1+ R2+ R3$) en fonction de la température pour $R_{mix} = 0,8$

3.2.5. Résumé des résultats de la pile type 3

Pour ce type de pile, les évolutions de l'OCV et de l'ASR avec la température et le R_{mix} suivent celles de la pile précédente. La densité de puissance maximale obtenue à $550^{\circ}C$ pour $R_{mix} = 0,6$ est toutefois plus faible que pour la pile précédente, ce qui s'explique par une OCV plus faible (0,63V contre 0,71V) et une résistance de polarisation globale plus élevée ($0,80 \Omega \cdot cm^2$ contre $0,75 \Omega \cdot cm^2$).

L'épaisseur de l'électrolyte, qui est le seul paramètre ayant été modifié, influence donc les performances obtenues. D'après la loi générale sur la conductivité électrique d'un matériau, une diminution de la résistance de polarisation est attendue lorsque l'épaisseur diminue. Or dans notre cas, les valeurs de résistance de polarisation de l'électrolyte de $60\mu m$ (Figure 4-19) sont plus faibles que celle de l'électrolyte de $25\mu m$ (Figure 4-25). Il semble donc que pour un électrolyte poreux, une épaisseur plus importante soit bénéfique dans un système monochambre. Cela peut s'expliquer par

une diffusion d'hydrogène qui est d'autant plus limitée que l'électrolyte est épais. Là encore, un électrolyte dense permettrait d'avoir une confirmation de cette hypothèse.

A défaut d'une densification totale, difficile à obtenir, une dernière pile a été réalisée dans le but d'obtenir un électrolyte plus épais par une mise en forme de 5 couches d'encre d'électrolyte avec un taux de solvant de 8 gouttes par gramme de poudre.

3.3. Etude de pile de type 4

La dernière pile réalisée est identique à la précédente mise à part la composition de l'encre d'électrolyte qui a un taux de solvant de 8 gouttes par gramme de poudre.

3.3.1. Microstructure de l'électrolyte

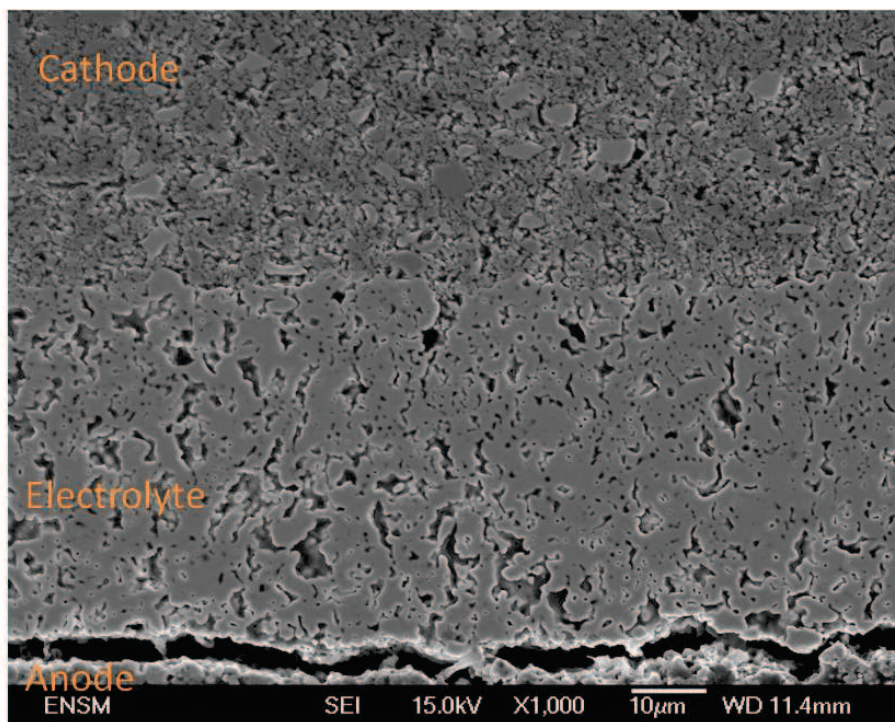


Figure 4-31 : Micrographie MEB en coupe de la pile de type 4 au niveau de l'électrolyte

La Figure 4-31 montre une délamination à l'interface électrolyte/anode. Cette délamination est survenue après les mesures, suite à une erreur de manipulation de l'appareil de mesure rendant la pile inexploitable. L'épaisseur de l'électrolyte est d'environ 50 μ m. A titre indicatif, des analyses d'image avec le logiciel ImageJ ont permis d'estimer la porosité des couches avec un seuillage en niveau de gris arbitraire afin de comparer la porosité des couches sans en donner une valeur absolue. Une valeur de la porosité d'électrolyte d'environ 18% est ainsi obtenue pour les piles de type 2 et 3 alors qu'une porosité d'électrolyte d'environ 13% est obtenue pour la pile de type 4. Cela indique qu'un recuit final à 1400°C permet une meilleure densification qu'un recuit final à 1350°C pour une encre d'électrolyte ayant la même composition. Cette pile a donc une épaisseur similaire à la pile de type 2 avec une meilleure densité.

3.3.2. Performances électriques

Les courbes de polarisation à 600°C pour les R_{mix} de 1,5, 1, 0,8 et 0,6 sont présentées Figure 4-32. L'erreur de manipulation s'est produite après la mesure à 600°C pour $R_{mix}=0,6$ donc les mesures à plus basse température n'ont pas pu être effectuées. Une évolution similaire aux autres piles concernant l'OCV avec le R_{mix} est observée, sauf pour $R_{mix}=1,5$ où l'OCV est plus élevée que celle obtenue à $R_{mix}=1$. Une puissance maximale de 160mW.cm⁻² est ainsi obtenue à 600°C pour $R_{mix}=0,6$. Le taux d'utilisation du combustible et l'efficacité globale de la pile ont été calculés et ont une valeur de 6% et de 3,4% respectivement à $R_{mix}=0,6$.

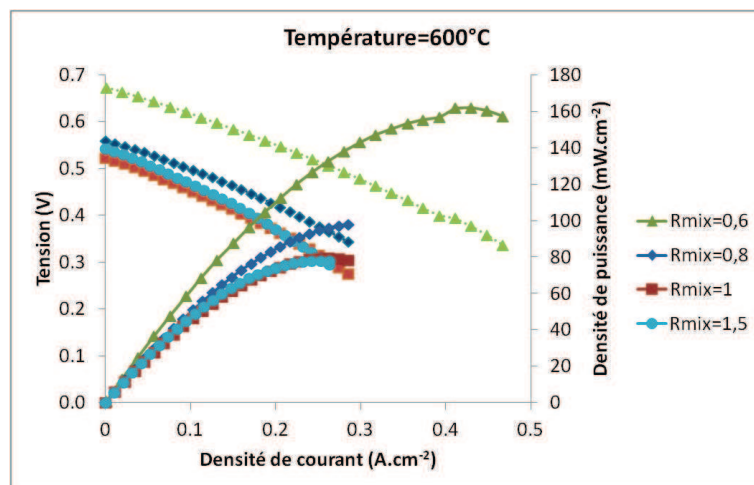


Figure 4-32 : Courbes de polarisation à 600°C pour $R_{mix}=1,5, 1, 0,8$ et $0,6$

3.3.3. Résistances de polarisation

Les résistances de polarisation ont été réalisées pour les R_{mix} de 1,5, 1 et 0,8 (Figure 4-33). La même tendance que pour la pile de type 2 est observée, à savoir une diminution de la résistance de polarisation de l'électrolyte lorsque R_{mix} diminue alors que celle des électrodes varie peu avec R_{mix} . Les résistances de polarisation de l'électrolyte et des électrodes sont plus faibles que celles des piles précédentes pour les mêmes conditions.

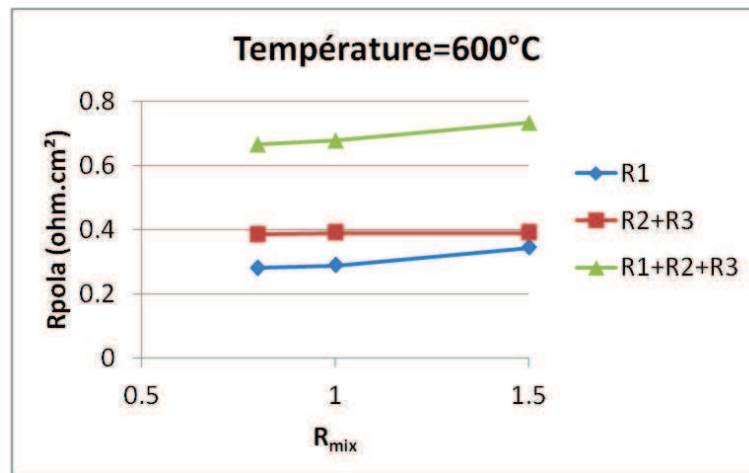


Figure 4-33 : Résistance de polarisation de l'électrolyte ($R1$), des électrodes ($R2+ R3$) et de la pile ($R1+ R2+ R3$) en fonction du R_{mix} pour une température de 600°C

3.3.4. Résumé des résultats de la pile de type 4

Cette pile permet d'obtenir de meilleures performances par rapport aux autres piles dans des conditions similaires grâce à un électrolyte plus dense. Cette amélioration de la densification permet d'améliorer l'OCV de la pile, les résistances de polarisation de l'électrolyte et des électrodes en limitant la diffusion d'hydrogène à la cathode. Selon la tendance observée pour toutes les piles précédentes, cette pile aurait pu donner de meilleures performances à plus basse température grâce à une meilleure OCV mais cela n'a pas pu être vérifié.

3.4. Comparaison des piles anode support

Les caractéristiques des piles de type 2, 3 et 4 sont regroupées ici de façon à comparer les effets de la microstructure de l'électrolyte sur les performances des piles. Le tableau 4-3 rappelle les différences d'épaisseur et de porosité mesurée par analyse d'image entre les électrolytes des trois piles.

Tableau 4-3 : Comparaison de l'épaisseur et de la porosité des électrolytes des piles de type 2, 3 et 4

	Pile type 2	Pile type 3	Pile type 4
Epaisseur de l'électrolyte (μm)	60	25	50
Porosité de l'électrolyte (%)	18	18	13

Le tableau 4-4 reporte les valeurs d'OCV, d'ASR et de densité de puissance maximale des différentes piles à 600°C pour $R_{\text{mix}} = 0,8$ et $R_{\text{mix}} = 0,6$. Concernant la valeur d'ASR totale de la pile de type 4 pour $R_{\text{mix}} = 0,6$, la mesure par spectroscopie d'impédance n'a pas été effectuée mais c'est la valeur de la pente $U = f(I)$ qui est reportée. Il a été vérifié sur les piles de type 2 et 3 que la pente de la droite $U = f(I)$ correspondait à la résistance de polarisation totale obtenue par spectroscopie d'impédance.

Tableau 4-4 : Comparatif des piles de type 2, 3 et 4 pour une température de 600°C

		Pile type 2	Pile type 3	Pile type 4
$R_{\text{mix}} = 0,8$	OCV (V)	0,40	0,37	0,55
	ASR totale ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,88	1,00	0,66
	Densité de puissance maximale ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	37	25	100
$R_{\text{mix}} = 0,6$	OCV (V)	Non mesurée	0,48	0,67
	ASR totale ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Non mesurée	0,73	0,59
	Densité de puissance maximale ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Non mesurée	60	160

Une comparaison entre les valeurs des performances de la pile de type 2 avec celles de la pile de type 3 permet d'analyser l'effet de l'épaisseur de l'électrolyte pour une porosité similaire. Un électrolyte d'une épaisseur de 60 μ m permet d'améliorer à la fois l'OCV et l'ASR par rapport à un électrolyte d'une épaisseur de 25 μ m. La densité de puissance maximale s'en trouve donc améliorée pour $R_{mix} = 0,8$. Pour un électrolyte poreux, l'augmentation de l'épaisseur permet de limiter la diffusion d'hydrogène. Il existe donc une épaisseur optimale permettant de limiter cette diffusion tout en assurant une conduction suffisante des ions O^{2-} .

Une comparaison entre les piles de type 2 et 4 permet d'analyser l'influence de la porosité de l'électrolyte pour une épaisseur similaire. Une meilleure densification (pile de type 4) permet d'obtenir une meilleure OCV et une ASR plus petite que pour une pile avec un électrolyte un peu plus poreux. Cette meilleure densification permet donc d'avoir une amélioration significative de la densité de puissance maximale obtenue à $R_{mix} = 0,8$.

Même si un électrolyte dense n'a pas pu être mis en forme, l'amélioration des performances observées lors d'une diminution de la porosité de l'électrolyte est encourageante pour poursuivre l'étude de la densification de l'électrolyte mis en forme par sérigraphie.

3.5. Analyse de gaz pour une pile de type 4

Une nouvelle pile de type 4 a été élaborée et placée dans un banc de test équipé du micro-chromatographe afin d'analyser les gaz en sortie de banc. Des analyses de gaz ont pu être effectuées à l'OCV pour une température de pile de 580°C pour les R_{mix} de 1,5, 1, 0,8 et 0,6. L'azote a été étalonné ce qui a permis de vérifier qu'il n'y a pas de dépôt de carbone dans ces conditions de test de manière précise selon la méthode développée au paragraphe 3.6.4. du chapitre 2. Les fractions volumiques de chaque gaz après calcul de la fraction volumique de l'eau sont présentées Figure 4-34. Pour chaque R_{mix} , la fraction volumique d'oxygène initiale est fixée à 10%. Les fractions volumiques de méthane initiales sont comprises entre 15% à 6% pour les R_{mix} allant de 1,5 à 0,6 respectivement.

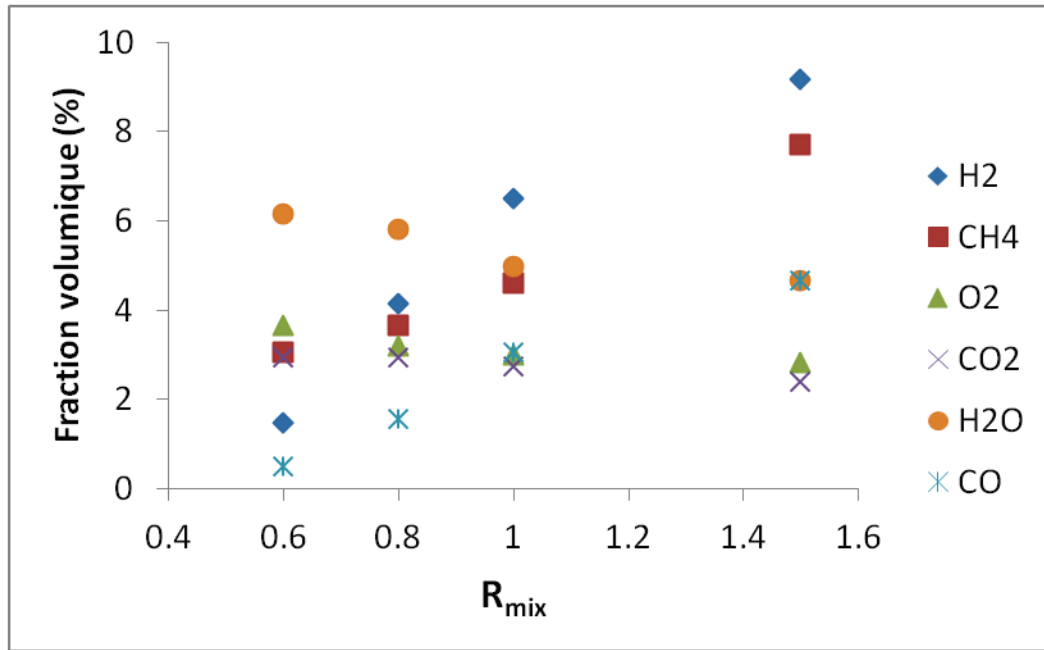


Figure 4-34 : Fractions volumiques des gaz pour une pile à l'OCV à 580°C en fonction du R_{mix}

L'oxygène, dont la fraction volumique initiale a été fixée à 10%, est présent en sortie de pile avec une fraction volumique aux alentours de 3% pour chaque R_{mix} . Cette valeur de 3% indique que plus de la moitié de l'oxygène a été consommée, sans que l'on sache cependant de quelle manière. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer cette valeur. Pour ces hypothèses, il a été considéré que l'oxygène du côté de l'anode était totalement consommé, ce qui est en accord avec l'étude catalytique sur la poudre d'anode.

Pour la première hypothèse, à l'OCV, il a été considéré que l'oxygène du côté cathodique n'était pas consommé et que compte tenu de la géométrie de la pile, la majorité du flux de gaz passait du côté de l'anode. Il est donc cohérent d'avoir une consommation globale de l'oxygène supérieure à 5% (correspondant à la moitié du flux d'oxygène initial).

Pour la deuxième hypothèse, il a été considéré que la cathode LSCF/CGO avait une légère activité catalytique consommant de l'oxygène. La consommation d'oxygène dépasse donc 50%.

Afin de vérifier ces hypothèses, une étude catalytique d'une pastille d'anode seule est requise. La première hypothèse peut ensuite être vérifiée par une simulation du flux de gaz incluant la vitesse des gaz, la géométrie du porte échantillon et de la pile ainsi

que sa porosité. Afin de vérifier la deuxième hypothèse, il serait important d'analyser l'activité catalytique d'une couche de cathode LSCF/CGO seule dans les mêmes conditions.

La fraction de méthane augmente lorsque R_{mix} augmente. Il est intéressant de savoir si cette augmentation provient seulement du fait d'introduire plus de méthane à R_{mix} élevé qu'à R_{mix} faible. Pour cela, le pourcentage du méthane ayant réagi a été calculé (Tableau 4-5).

Tableau 4-5 : Pourcentage de méthane ayant réagi en fonction du R_{mix}

	$R_{mix} = 0,6$	$R_{mix} = 0,8$	$R_{mix} = 1$	$R_{mix} = 1,5$
% de méthane ayant réagi	56%	58%	55%	47%

Ce tableau nous permet de dire qu'environ la moitié du méthane initial n'est pas utilisée pour les réactions chimiques ce qui est cohérent avec l'étude de l'activité catalytique de la poudre d'anode (Figures 3-29 et 3-37). Une meilleure utilisation du méthane à R_{mix} faible qu'à R_{mix} élevé est cependant observée.

La production d'hydrogène et de monoxyde de carbone augmente lorsque R_{mix} augmente. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude de l'activité catalytique de la poudre d'anode. Par ailleurs, les autres gaz produits (H_2O et CO_2) ont tendance à diminuer lorsque R_{mix} augmente, mais de manière peu significative.

Afin d'essayer de comprendre les réactions pouvant avoir lieu, les rapports de fraction volumique H_2/CO et H_2O/CO_2 ont été calculés (Tableau 4-6). Les réactions étant susceptibles de se produire sont également rappelées.

Tableau 4-6 : Rapports des fractions volumiques H_2/CO et H_2O/CO_2 pour les différents R_{mix} étudiés

	$R_{mix} = 0,6$	$R_{mix} = 0,8$	$R_{mix} = 1$	$R_{mix} = 1,5$
H_2/CO	3,1	2,7	2,1	2,0
H_2O/CO_2	2,1	2,0	1,8	2,0



Le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ a une valeur proche de 2 pour chaque R_{mix} alors que le rapport H_2/CO augmente de 2 à 3 lorsque R_{mix} passe de 1,5 à 0,6. Par analogie avec l'étude des réactions pour la poudre de nickel, une troisième réaction a été proposée en plus de la combustion partielle et de la combustion totale. Malheureusement, pour cette troisième réaction, aucune parmi celles mentionnées plus haut ne permet d'expliquer les valeurs du tableau 4-3. En effet, l'étape de vérification (Tableau 3-9 du chapitre 3) ne donne pas de valeurs cohérentes avec celles mesurées expérimentalement. Il semble donc que le choix de trois réactions majoritaires ne soit pas suffisant pour décrire la manière dont réagissent les gaz. Par ailleurs, le fait de considérer 4 réactions conduit à un système insoluble avec une infinité de solutions. Cette analyse nous indique que le comportement d'une pile complète ne se résume pas aux comportements de la cathode et de l'anode séparées et confirme que le comportement des gaz est différent dans le cas d'un lit de poudre traversé et dans le cas d'un matériau plus ou moins massif dont la surface est seulement « léchée » par les gaz.

Bien que les réactions se produisant ne puissent pas être décrites précisément, il est toutefois possible d'évaluer comment évoluent les atomes d'hydrogène de la molécule de méthane. Le tableau 4-7 indique les pourcentages d'hydrogène et d'eau produits à partir du méthane ayant réagi.

Tableau 4-7 : Répartition des éléments hydrogène entre la molécule H_2 et la molécule H_2O

	$R_{\text{mix}} = 0,6$	$R_{\text{mix}} = 0,8$	$R_{\text{mix}} = 1$	$R_{\text{mix}} = 1,5$
H_2 (%)	19	42	57	67
H_2O (%)	81	58	43	33

Ces valeurs montrent que le méthane réagit préférentiellement pour former de l'hydrogène lorsque R_{mix} augmente. Ce résultat est cohérent avec l'étude de l'activité catalytique de l'anode.

En combinant les résultats des tableaux 4-5 et 4-7, il est possible de remonter au pourcentage de méthane qui produit de l'hydrogène ($\%CH_{4,utile}$) ainsi qu'au débit de méthane « gaspillé » ($CH_{4,gaspillé}$) correspondant (Tableau 4-8). Le pourcentage de méthane utile est obtenu en calculant le produit du pourcentage de méthane ayant réagi (Tableau 4-5) par le pourcentage d'hydrogène produit (Tableau 4-7). Le débit de méthane « gaspillé » est calculé pour un débit d'oxygène de $10L.h^{-1}$ par l'équation : $CH_{4,gaspillé} = (1 - \%CH_{4,utile} \times 100) \times 10 \times R_{mix}$

Tableau 4-8 : Valeurs du pourcentage de méthane qui produit de l'hydrogène ($\%CH_{4,utile}$) et du débit de méthane « gaspillé » ($CH_{4,gaspillé}$) pour chaque R_{mix}

	$R_{mix} = 0,6$	$R_{mix} = 0,8$	$R_{mix} = 1$	$R_{mix} = 1,5$
$\%CH_{4,utile} (\%)$	10,6	24,4	31,4	31,5
$CH_{4,gaspillé} (L.h^{-1})$	5,4	6,1	6,9	10,3

Même si le pourcentage de CH_4 utile augmente lorsque R_{mix} augmente, il en est de même pour le débit de méthane « gaspillé ». Ces résultats indiquent qu'au-delà de la problématique de la densification de l'électrolyte, la problématique du taux d'utilisation du combustible est vraiment le point clé des piles monochambres. Pour la poursuite de la recherche du système monochambre, des solutions doivent être apportées à cette problématique.

4. Conclusion de l'étude anode support

Cette étude sur anode support a permis d'évaluer et d'améliorer une nouvelle mise en forme de pile monochambre. Cela concerne l'anode qui a été réalisée à partir de poudre pressée en pastille et l'électrolyte qui a été déposé sur l'anode par sérigraphie. La première étape d'amélioration a concerné la microstructure de l'anode en passant d'une poudre tamisée à une poudre broyée pendant 5 minutes permettant une bonne

homogénéité sans pollution d'alumine. Une étude de la densification de l'électrolyte sur substrat en alumine n'a pas fourni de résultats exploitables concernant l'influence du taux de solvant de l'encre et de la température de recuit final sur la porosité de l'électrolyte. Une influence du solvant a toutefois été remarquée au niveau de l'épaisseur de l'électrolyte. Sur pile complète, un électrolyte avec un taux de solvant à 14 gouttes par gramme de poudre ne semble pas adapté alors qu'un électrolyte à 8 gouttes par gramme avec un recuit final à 1400°C permet d'avoir un électrolyte plus épais et plus dense ce qui améliore ainsi l'OCV et l'ASR de la pile et donc la densité de puissance maximale.

La densité maximale obtenue pour cette pile est de 160mW.cm⁻² à 600°C. Une diminution de la température aurait permis d'améliorer cette valeur si cette pile avait suivi la même tendance que les piles précédentes mais cela n'a pas pu être vérifié. Cette densité de puissance est une amélioration significative par rapport aux piles électrolyte support. Cependant, ces performances sont assez éloignées de celles de la littérature où une densité de puissance de 400mW.cm⁻² est atteinte assez régulièrement [57][4][58][40][94][95][56][48][96]. La porosité de l'électrolyte semble être le paramètre limitant qu'il est impératif d'améliorer.

Le taux d'utilisation du combustible et l'efficacité globale de la pile obtenus ne sont pas très éloignés de ce qui est atteint en pile monochambre dans la littérature. En effet, les valeurs de taux d'utilisation du combustible et de l'efficacité globale les plus hautes reportées dans la littérature sont de 11,4% et 5,5% respectivement [45]. L'auteur ne le mentionne pas, mais après une vérification des valeurs à partir de la densité de courant et du débit de gaz, il semble que le nombre d'électrons utilisé pour le calcul soit de 6 contrairement à notre calcul où un nombre d'électrons égal à 8 a été utilisé (§ 2.1.3 du chapitre 1). En prenant un nombre d'électrons égal à 6, les valeurs du taux d'utilisation du combustible et de l'efficacité totale de la pile de type 4 sont de 8% et 4,5% respectivement pour $R_{\text{mix}} = 0,6$ ce qui se rapproche des valeurs précédentes. Par contre, ces valeurs sont très faibles par rapport aux piles conventionnelles. L'amélioration de la géométrie du système complet monochambre est un passage obligatoire afin d'améliorer le rendement de la pile.

L'analyse de gaz sur une pile complète à l'OCV nécessite une étude plus approfondie mais propose des pistes concernant le comportement des gaz dans les conditions réelles de fonctionnement d'une pile. Il a notamment été montré que la

recherche concernant les piles monochambres doit s'orienter vers l'optimisation du taux d'utilisation du combustible.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer une pile à combustible de type monochambre fonctionnant sous mélange méthane/oxygène afin d'améliorer les performances électriques et d'apporter une meilleure compréhension de ce système.

L'état de l'art sur les piles monochambres a permis d'identifier les paramètres qui ont une influence sur le fonctionnement de la pile. Ces paramètres concernent les matériaux des éléments de la pile, leur microstructure, les conditions de fonctionnement et la géométrie globale du système. Il a également été montré que certains paramètres sont interdépendants comme par exemple la température de la pile et le rapport CH_4/O_2 (R_{mix}) et que l'influence de ce dernier paramètre peut varier d'une étude à l'autre. En effet, l'influence du rapport CH_4/O_2 est fortement liée à la géométrie du système. La meilleure densité de puissance obtenue avec une pile monochambre dans la littérature est de 1500 mW.cm^{-2} ce qui est très prometteur.

L'étude des éléments d'une pile à combustible en vue d'une application électrolyte support a permis de vérifier les bonnes propriétés de conduction ionique de l'électrolyte CGO. L'étude comparative de quatre matériaux de cathode (LSM, BSCF, SSC et LSCF) a montré que le matériau LSCF apporte le meilleur compromis entre de bonnes propriétés électrochimiques, une faible activité catalytique vis-à-vis de la conversion des hydrocarbures et une bonne stabilité. L'étude du comportement du nickel, principal constituant de l'anode, a permis d'identifier les réactions chimiques ayant lieu côté anodique. Cette étude a mis en évidence la présence de la réaction de « steam reforming ». Enfin, l'étude de piles électrolyte support a confirmé le choix de LSCF comme matériau de cathode, a montré l'importance du R_{mix} sur les performances de la pile et a montré que l'électrolyte était l'élément limitant les performances électriques. Grâce à l'étude de la combinaison des paramètres température et R_{mix} , une densité de puissance maximale de 60 mW/cm^2 a été obtenue. L'électrolyte étant l'élément limitant de ce type de pile, la géométrie de pile anode support a donc été proposée.

Pour cette nouvelle géométrie de pile, une étude préliminaire a d'abord été effectuée avec la caractérisation de la porosité de l'anode, la mise au point du protocole

de réduction de l'anode et la caractérisation électrique d'une pile. Un protocole de réduction *in situ* de l'anode a ainsi été développé. Suite à cette première étude, la pile pouvait être améliorée sur deux aspects : l'homogénéité de l'anode et la densification de l'électrolyte. La suite de l'étude de pile anode support a permis de mieux homogénéiser l'anode grâce à un broyage planétaire de la poudre d'anode et d'apporter une légère amélioration de la densité de l'électrolyte en augmentant la température de recuit. La porosité de l'électrolyte n'ayant pas pu être éliminée totalement, une épaisseur suffisante de l'électrolyte est nécessaire afin de limiter la diffusion d'hydrogène qui est néfaste pour les performances électriques. En choisissant la meilleure combinaison température/ R_{mix} , une densité maximale de 160 mW.cm^{-2} a pu être obtenue. Le taux d'utilisation du combustible correspondant à cette densité de puissance est de 6%. Ces valeurs sont encore assez faibles par rapport à celles de la littérature, des perspectives d'amélioration sont donc proposées.

Un premier point d'amélioration des performances est la poursuite de la densification de l'électrolyte. Ce n'est qu'à partir d'une pile sans diffusion des espèces gazeuses d'une électrode à l'autre que d'autres paramètres pourront être étudiés. Concernant cette densification, l'augmentation du temps de recuit final de l'électrolyte et la modification du taux de liant de l'encre devront être étudiées. Une fois cette densification mise en place, il conviendra de s'intéresser à l'optimisation de l'épaisseur de l'électrolyte afin de diminuer la résistance de polarisation de la pile.

Un deuxième point d'amélioration concerne l'optimisation du taux d'utilisation du combustible. La réduction du débit des gaz permet d'améliorer ce taux d'utilisation au détriment de la densité de puissance maximale mais des valeurs supérieures à 10% sont difficiles à atteindre. Une solution consiste à mettre en place une boucle de recyclage des gaz.

Une boucle de recyclage permettrait de réinjecter les gaz de sortie de pile dans le mélange d'entrée. Le mélange de gaz en sortie de pile contient du méthane, de l'oxygène, de l'hydrogène, de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. Parmi ces gaz, le méthane, l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont potentiellement valorisables. Ce nouveau mélange n'est sans doute pas optimal au bon fonctionnement de la pile puisque le paramètre R_{mix} a été modifié. Il serait donc nécessaire de pouvoir ajuster en temps réel les conditions gazeuses lors des passages successifs des gaz. Cet ajustement pourrait s'effectuer par un système de capteurs de gaz permettant d'asservir les débitmètres d'entrée des gaz et un système de vannes d'entrée

et de sortie des gaz. De l'air pourrait ainsi être rajouté lorsque le mélange s'appauvrit en oxygène et l'ensemble des gaz pourrait être évacué lorsque les combustibles (CH_4 et H_2) ont été suffisamment consommés. Le schéma d'une telle boucle de recyclage est proposé ci-après.

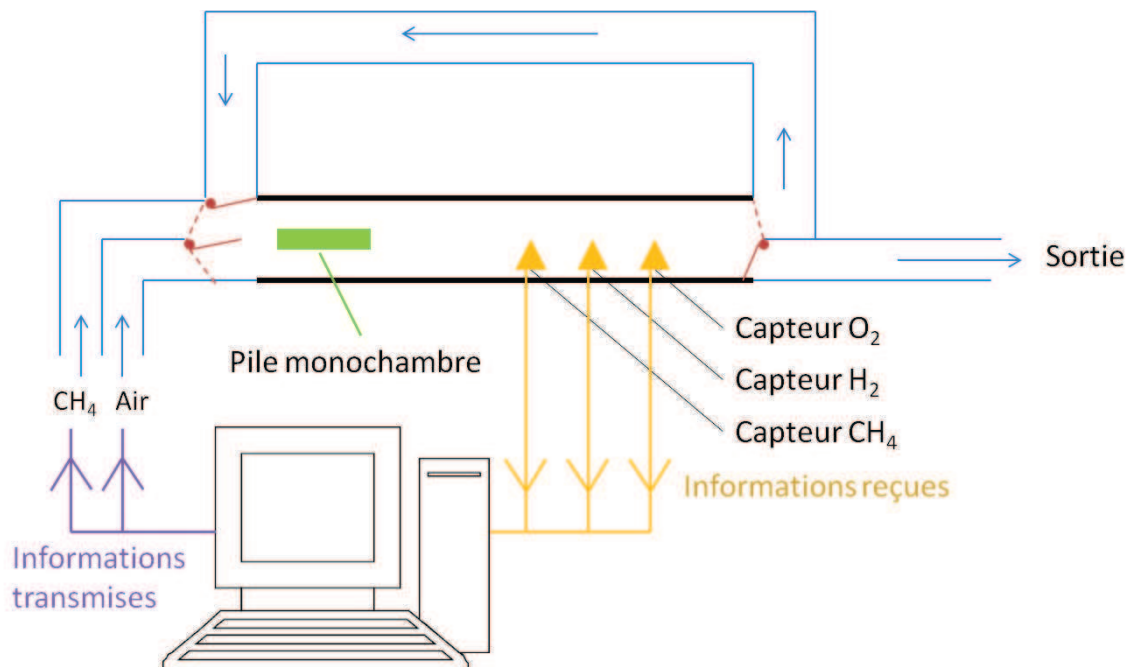


Schéma possible d'un système de recyclage des gaz pour améliorer le taux d'utilisation du combustible d'une pile monochambre

Une des autres perspectives envisageables à plus long terme consiste à passer de l'étude d'une mono-cellule à une étude de « stack » constitué de plusieurs piles monochambres. La géométrie de l'ensemble du système a une influence sur le fonctionnement et les performances de la pile et il est possible que le passage à l'échelle du « stack » induise un changement des conditions de fonctionnement optimales du système. Une telle étude serait sans doute menée plus efficacement en collaboration avec des partenaires scientifiques travaillant sur des « stack » de piles conventionnelles.

Enfin, il existe une autre voie permettant d'utiliser une pile monochambre. Celle-ci concerne la valorisation des hydrocarbures imbrûlés en sortie de moteur thermique. Le développement d'une pile monochambre pour cette application est en cours d'étude au laboratoire PRESSIC de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne par Pauline Briault. Il s'agit d'utiliser la pile monochambre afin de récupérer de l'énergie électrique en sortie de moteur thermique. En effet, les gaz en sortie de catalyseur contiennent de l'hydrogène

et des hydrocarbures qui peuvent être utilisés pour alimenter une pile monochambre placée à cet endroit du moteur.

Références bibliographiques

[1] D. Rotureau, « Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie », Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 2005.

[2] S. Udriou, « Développement de piles à combustible en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre », Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 2009.

[3] G. Gadacz, « Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange O_2/C_3H_8 », Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 2010.

[4] Z. Shao, C. Zhang, W. Wang, C. Su, W. Zhou, Z. Zhu, H. J. Park, et C. Kwak, « Electric power and synthesis gas co-generation from methane with zero waste gas emission », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, p. 1792-1797, 2011.

[5] N. Q. Minh et T. Takahashi, « Chapter 2 - Principles of operation », *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Oxford: Elsevier Science Ltd, p. 15-40, 1995.

[6] W. Wolfgang, « Chapter 3 - Thermodynamics », *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, Amsterdam: Elsevier Science, p. 53-82, 2003.

[7] M. Kuhn et T. W. Napporn, « Single-chamber solid oxide fuel cell technology- from its origins to today's state of the art », *Energies*, vol. 3, p. 57-134, 2010.

[8] O. Yamamoto, « Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects », *Electrochim. Acta*, vol. 45, p. 2423-2435, 2000.

[9] EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, 7^e éd. U.S., Department of Energy, Office of Fossil Energy, Washington, 2004.

[10] H. Yahiro, K. Eguchi, et H. Aral, « Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell », *Solid State Ion.*, vol. 36, p. 71-75, 1989.

[11] J. VanHerle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, et M. Dokiya, « Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte », *Solid State Ion.*, vol. 86-8, p. 1255-1258, 1996.

[12] S. Zha, C. Xia, et G. Meng, « Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 115, p. 44-48, 2003.

[13] H. Inaba et H. Tagawa, « Ceria-based solid electrolytes - Review », *Solid State Ion.*, vol. 83, p. 1-16, 1996.

[14] B. Steele, « Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500C », *Solid State Ion.*, vol. 129, p. 95-110, 2000.

[15] F. Wang, B. Wan, et S. Cheng, « Study on Gd^{3+} and Sm^{3+} co-doped ceria-based electrolytes », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 9, p. 168-173, 2005.

[16] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, et H. Aral, « Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, p. 527-531. 1988.

[17] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, et H. Gocmez, « Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions », *Solid State Sci.*, vol. 4, p. 585-590, 2002.

[18] T. Kudo et H. Obayashi, « Mixed electrical conduction in the fluorite-type $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, p. 415-419, 1976.

[19] H. Park et G. Choi, « Oxygen permeability of gadolinium-doped ceria at high temperature », *J. European Ceram. Soc.*, vol. 24, p. 1313-1317, 2004.

[20] T. Ishihara, N. M. Sammes, et O. Yamamoto, « Chapter 4 - Electrolytes », in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, Amsterdam: Elsevier Science, p. 83-117, 2003.

[21] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, et Y. Kaplan, « Novel structured gadolinium doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 196, p. 9361-9364, 2011.

[22] E. D. Wachsman et K. T. Lee, « Lowering the temperature of solid oxide fuel cells », *Science*, vol. 334, p. 935-939, 2011.

[23] N. Q. Minh et T. Takahashi, «Chapter 5 - Cathode», in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Oxford: Elsevier Science Ltd, p. 117-146, 1995.

[24] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, et T. Hashimoto, « Electronic conductivity, seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ », *Solid State Ion.*, vol. 132, p. 167-180, 2000.

[25] X. Zhang, M. Robertson, S. Yick, C. Deces-Petit, E. Styles, W. Qu, Y. Xie, R. Hui, J. Roller, O. Kesler, R. Maric, et D. Ghosh, « $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3 + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathode for cermet supported thin $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte SOFC operating below 600 degrees C », *J. Power Sources*, vol. 160, p. 1211-1216, 2006.

[26] H. Lv, Y. Wu, B. Huang, B. Zhao, et K. Hu, « Structure and electrochemical properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 177, p. 901-906, 2006.

[27] W. Zhou, R. Ran, et Z. Shao, « Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{(0.5)}\text{Sr}_{(0.5)}\text{Co}_{(0.8)}\text{Fe}_{(0.2)}\text{O}_{(3-\delta)}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review », *J. Power Sources*, vol. 192, p. 231-246, 2009.

[28] S. Li, Z. Lue, X. Huang, B. Wei, et W. Su, « Thermal, electrical, and electrochemical properties of Lanthanum-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, p. 1707-1712, 2007.

[29] V. Dusastre et J. A. Kilner, « Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications », *Solid State Ionics*, vol. 126, p. 163-174, 1999.

[30] E. V. Tsipis et V. V. Kharton, « Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 12, p. 1367-1391, 2008.

[31] H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, et O. Yamamoto, « $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln= Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells », *Solid State Ion.*, vol. 100, p. 283-288, 1997.

[32] V. Kharton, F. Figueiredo, L. Navarro, E. Naumovich, A. Kovalevsky, A. Yaremchenko, A. Viskup, A. Carneiro, F. Marques, et J. Frade, « Ceria-based materials for solid oxide fuel cells », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, p. 1105-1117, 2001.

[33] M. Augustin, « Chapter 6 - Anodes », in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*, Amsterdam: Elsevier Science, p. 149-171, 2003.

[34] N. Q. Minh et T. Takahashi, « Chapter 6 - Anode », in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Oxford: Elsevier Science Ltd, p. 147-164, 1995.

[35] X. H. Deng et A. Petric, *Effect of anode porosity and pore size on electrochemical performance*, vol. 2003. Pennington: Electrochemical Society Inc, 2003.

[36] J. S. Ahn, D. Pergolesi, M. A. Camaratta, H. Yoon, B. W. Lee, K. T. Lee, D. W. Jung, E. Traversa, et E. D. Wachsman, « High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells », *Electrochem. Commun.*, vol. 11, p. 1504-1507, 2009.

[37] Y.-W. Ju, T. Inagaki, S. Ida, et T. Ishihara, « Sm(Sr)CoO₃ cone cathode on LaGaO₃ thin film electrolyte for IT-SOFC with high power density », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, p. B825-B830, 2011.

[38] K. Chen, X. Chen, Z. Lue, N. Ai, X. Huang, et W. Su, « Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers », *Electrochim. Acta*, vol. 53, p. 7825-7830, 2008.

[39] S. Georges, G. Parrou, M. Henault, et J. Fouletier, « Gradual internal reforming of methane: A demonstration », *Solid State Ion.*, vol. 177, p. 2109-2112, 2006.

[40] C. Zhang, Y. Zheng, R. Ran, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, et J. Ahn, « Initialization of a methane-fueled single-chamber solid-oxide fuel cell with NiO plus SDC anode and BSCF plus SDC cathode », *J. Power Sources*, vol. 179, p. 640-648, 2008.

[41] Z. Shao, C. Kwak, et S. M. Haile, « Anode-supported thin-film fuel cells operated in a single chamber configuration 2T-I-12 », *Solid State Ionics*, vol. 175, p. 39-46, 2004.

[42] I. C. Stefan, C. P. Jacobson, S. J. Visco, et L. C. De Jonghe, « Single chamber fuel cells: Flow geometry, rate, and composition considerations », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 7, p. A198-A200, 2004.

[43] B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T. W. Napporn, et M. Meunier, « Temperature and performance variations along single chamber solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 186, p. 89-95, 2009.

[44] Y. Hao et D. G. Goodwin, «Efficiency and fuel utilization of methane-powered single-chamber solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 183, p. 157-163, 2008.

[45] N. Akhtar, S. P. Decent, D. Loghin, et K. Kendall, « Mixed-reactant, micro-tubular solid oxide fuel cells: An experimental study », *Journal of Power Sources*, vol. 193, p. 39-48, 2009.

[46] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Yano, S. Yoshida, et M. Sano, « A solid oxide fuel cell with a novel geometry that eliminates the need for preparing a thin electrolyte film », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, p. A195-A200, 2002.

[47] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, et M. Sano, « A solid oxide fuel cell using an exothermic reaction as the heat source », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, p. A544-A549, 2001.

[48] T. Suzuki, P. Jasinski, V. Petrovsky, H. Anderson, et F. Dogan, « Performance of a porous electrolyte in single-chamber SOFCs », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, p. A527-A531, 2005.

[49] K. Asano et H. Iwahara, « Performance of a one-chamber solid oxide fuel cell with a surface-modified zirconia electrolyte », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, p. 3125-3130, 1997.

[50] L. Bay, T. Horita, N. Sakai, M. Ishikawa, K. Yamaji, et H. Yokokawa, « Hydrogen solubility in Pr-doped and un-doped YSZ for a one chamber fuel cell », *Solid State Ion.*, vol. 113, p. 363-367, 1998.

[51] T. Hibino, S. Q. Wang, S. Kakimoto, et M. Sano, « One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode », *Solid State Ion.*, vol. 127, p. 89-98, 2000.

[52] T. Hibino, S. Q. Wang, S. Kakimoto, et M. Sano, « Single chamber solid oxide fuel cell constructed from an yttria-stabilized zirconia electrolyte », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 2, p. 317-319, 1999.

[53] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, et M. Sano, « Single-Chamber solid oxide fuel cells at intermediate temperatures with various hydrocarbon-air mixtures », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, p. 2888-2892, 2000.

[54] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, et M. Sano, « A solid oxide fuel cell using an exothermic reaction as the heat source », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, p. A544-A549, 2001.

[55] T. Hibino, A. Hashimoto, K. Asano, M. Yano, M. Suzuki, et M. Sano, « An intermediate-temperature solid oxide fuel cell providing higher performance with hydrocarbons than with hydrogen », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 5, p. A242-A244, 2002.

[56] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S. Yoshida, et M. Sano, « High performance anodes for SOFCs operating in methane-air mixture at reduced temperatures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, p. A133-A136, 2002.

[57] Z. P. Shao et S. M. Haile, « A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells », *Nature*, vol. 431, p. 170-173, 2004.

[58] Z. Shao, J. Mederos, W. C. Chueh, et S. M. Haile, « High power-density single-chamber fuel cells operated on methane », *J. Power Sources*, vol. 162, p. 589-596, 2006.

[59] M. Morales, J. J. Roa, X. G. Capdevila, M. Segarra, et S. Pinol, « Anode-supported SOFC operated under single-chamber conditions at intermediate temperatures », *Fuel Cells*, vol. 11, p. 108-115, 2011.

[60] T. Suzuki, P. Jasinski, V. Petrovsky, H. Anderson, et F. Dogan, « Anode supported single chamber solid oxide fuel cell in CH₄-air mixture », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. A1473-A1476, 2004.

[61] M. Kuhn, T. W. Napporn, M. Meunier, et D. Therriault, « Single-chamber micro solid oxide fuel cells: Study of anode and cathode materials in coplanar electrode design », *Solid State Ion.*, vol. 181, p. 332-337, 2010.

[62] W. Zhu, Z. Lue, S. Li, B. Wei, J. Miao, X. Huang, K. Chen, N. Ai, et W. Su, « Study on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-delta}-Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-delta} composite cathode materials for IT-SOFCs », *J. Alloy. Compd.*, vol. 465, p. 274-279, 2008.

[63] T. Suzuki, P. Jasinski, H. U. Anderson, et F. Dogan, « Role of composite cathodes in single chamber SOFC », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. A1678-A1682, 2004.

[64] A. Yan, M. Cheng, Y. L. Dong, W. S. Yang, V. Maragou, S. Q. Song, et P. Tsiakaras, « Investigation of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based cathode IT-SOFC - I. The effect of CO_2 on the cell performance », *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 66, p. 64-71, 2006.

[65] H. S. Song, J.-H. Min, J. Kim, et J. Moon, « Phase stability of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathodes for on-planar type, single-chamber, solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 191, p. 269-274, 2009.

[66] C. Zhang, Y. Lin, R. Ran, et Z. Shao, « Improving single-chamber performance of an anode-supported SOFC by impregnating anode with active nickel catalyst », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, p. 8171-8176, 2010.

[67] B. E. Buerger, Y. Santschi, M. Felberbaum, et L. J. Gauckler, « Influence of anode thickness on the electrochemical performance of single chamber solid oxide fuel cells », in *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II*, vol. 27, N. P. Bansal, Éd. Westerville: Amer Ceramic Soc, p. 37-45, 2007.

[68] S. Savoie, T. W. Napporn, B. Morel, M. Meunier, et R. Roberge, « Catalytic activity of Ni-YSZ anodes in a single-chamber solid oxide fuel cell reactor », *Journal of Power Sources*, vol. 196, p. 3713-3721, 2011.

[69] X. Jacques-Bedard, T. W. Napporn, R. Roberge, et M. Meunier, « Coplanar electrodes design for a single-chamber SOFC - Assessment of the operating parameters », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. B305-B309, 2007.

[70] Y. Hao, Z. Shao, J. Mederos, W. Lai, D. G. Goodwin, et S. M. Haile, « Recent advances in single-chamber fuel-cells: Experiment and modeling », *Solid State Ion.*, vol. 177, p. 2013-2021, 2006.

[71] M. Kuhn, T. W. Napporn, M. Meunier, et D. Therriault, « Experimental study of current collection in single-chamber micro solid oxide fuel cells with comblike electrodes », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, n°. 10.

[72] M. Yano, T. Kawai, K. Okamoto, M. Nagao, M. Sano, A. Tomita, et T. Hibino, « Single-chamber SOFCs using dimethyl ether and ethanol », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. B865-B870, 2007.

[73] B. Buerger, A. Grundy, et L. Gauckler, « Thermodynamic equilibrium of single-chamber SOFC relevant methane-air mixtures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, p. A1378-A1385, 2006.

[74] Y. Hao et D. G. Goodwin, « Numerical modeling of single-chamber SOFCs with hydrocarbon fuels », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. B207-B217, 2007.

[75] X. Jacques-Bédard, T. W. Napporn, R. Roberge, et M. Meunier, « Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions », *Journal of Power Sources*, vol. 153, p. 108-113, 2006.

[76] X. Zhu, Z. Lue, B. Wei, Y. Zhang, X. Huang, et W. Su, « Fabrication and evaluation of a $\text{Ni/La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\text{delta}}$ co-impregnated yttria-stabilized zirconia anode for single-chamber solid oxide fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, p. 6897-6904, 2010.

[77] B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T. W. Napporn, et M. Meunier, « Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC », *Applied Catalysis A: General*, vol. 323, p. 181-187, 2007.

[78] M. Morales, S. Pinol, et M. Segarra, « Intermediate temperature single-chamber methane fed SOFC based on Gd doped ceria electrolyte and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\text{delta}}$ as cathode », *J. Power Sources*, vol. 194, p. 961-966, 2009.

[79] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Yano, S. Yoshida, et M. Sano, « A solid oxide fuel cell with a novel geometry that eliminates the need for preparing a thin electrolyte film », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, p. A195-A200, 2002.

[80] T. W. Napporn, X. Jacques-Bédard, F. Morin, et M. Meunier, « Operating conditions of a single-chamber SOFC », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. A2088-A2094, 2004.

[81] T. W. Napporn, F. Morin, et M. Meunier, « Evaluation of the actual working temperature of a single-chamber SOFC », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 7, p. A60-A62, 2004.

[82] Z. Wang, Z. Lue, B. Wei, X. Huang, K. Chen, W. Pan, et W. Su, « A right-angular configuration for the single-chamber solid oxide fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, p. 3147-3152, 2011.

[83] I. Riess, « On the single chamber solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 175, p. 325-337, 2008.

- [84] M. Kuhn, T. Napporn, M. Meunier, D. Therriault, et S. Vengallatore, « Fabrication and testing of coplanar single-chamber micro solid oxide fuel cells with geometrically complex electrodes », *Journal of Power Sources*, vol. 177, p. 148-153, 2008.
- [85] M. Kuhn, T. W. Napporn, M. Meunier, S. Vengallatore, et D. Therriault, « Miniaturization limits for single-chamber micro-solid oxide fuel cells with coplanar electrodes », *Journal of Power Sources*, vol. 194, p. 941-949, 2009.
- [86] B. W. Chung, A. Q. Pham, J. J. Haslam, et R. S. Glass, « Influence of electrode configuration on the performance of electrode-supported solid oxide fuel cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, p. A325-A330, 2002.
- [87] Z. P. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. L. Zhan, et S. A. Barnett, « A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density », *Nature*, vol. 435, p. 795-798, 2005.
- [88] Y. Lee, J. H. Joo, et G. M. Choi, « Effect of electrolyte thickness on the performance of anode-supported ceria cells », *Solid State Ion.*, vol. 181, p. 1702-1706, 2010.
- [89] C. R. Xia, F. L. Chen, et M. L. Liu, « Reduced-temperature solid oxide fuel cells fabricated by screen printing », *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 4, p. A52-A54, 2001.
- [90] Van der Pauw, « A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape », *Philips technical review*, vol. 20, p. 220-224, 1958.
- [91] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, et J. L. Souquet, *Electrochimie des solides*. 1994.
- [92] T. Matsui, I. Minoru, A. Mineshige, et Z. Ogumi, « Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs », *Solid State Ion.*, vol. 176, p. 647-654, 2005.
- [93] M. Gao, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Yang, et S.-Q. Fan, « Microstructure, oxygen stoichiometry and electrical conductivity of flame-sprayed $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ », *J. Power Sources*, vol. 191, p. 275-279, 2009.

[94] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, et M. Sano, « A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures », *Science*, vol. 288, p. 2031-2033, 2000.

[95] B. Wei, Z. Lu, X. Huang, M. Liu, K. Chen, et W. Su, « Enhanced performance of a single-chamber solid oxide fuel cell with an SDC-impregnated cathode », *J. Power Sources*, vol. 167, p. 58-63, 2007.

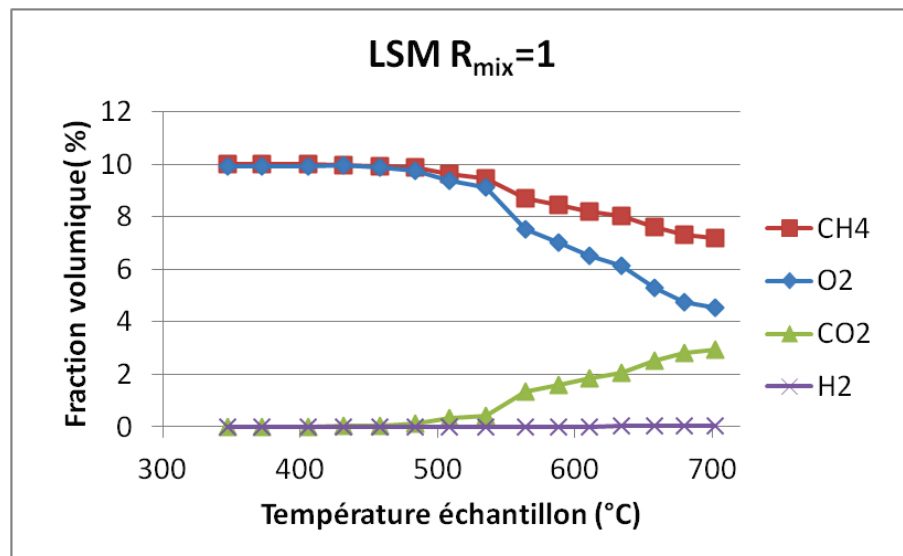
[96] B. E. Buerger, M. E. Siegrist, et L. J. Gauckler, « Single chamber solid oxide fuel cells with integrated current-collectors », *Solid State Ion.*, vol. 176, p. 1717-1722, 2005.

[97] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux et P. Lacorre, « Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ », *J. Materials Chemistry*, vol. 11, p. 119-124, 2001.

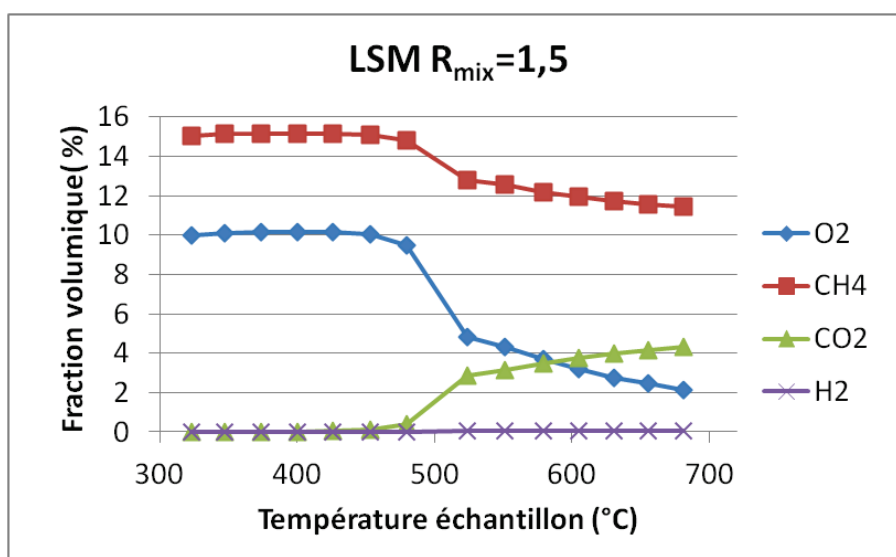
Annexes

Annexe 1 : Analyses complémentaires de l'activité catalytique des cathodes

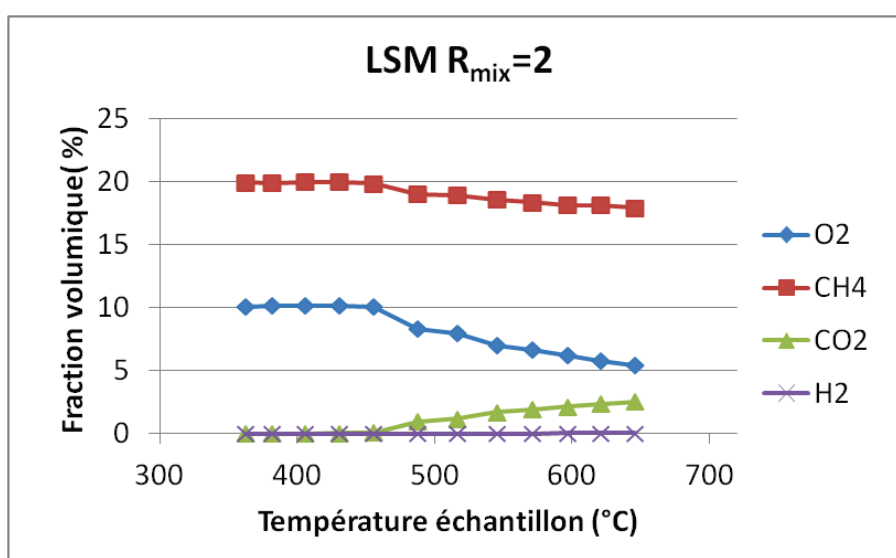
Les fractions volumiques des gaz pour les poudres de LSM, de BSCF, de SSC et de LSCF pour $R_{\text{mix}} = 1, 1,5$ et 2 sont présentées ci-après. Ces résultats montrent que la réaction de combustion partielle est négligeable pour tous les matériaux de cathode pour chaque R_{mix} .



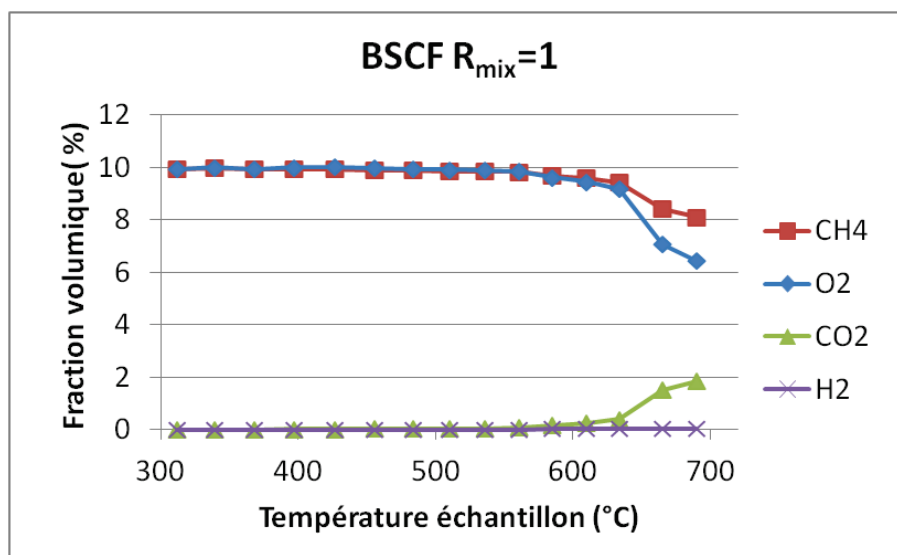
Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 13,2mg de poudre de LSM à $R_{\text{mix}} = 1$ en fonction de la température



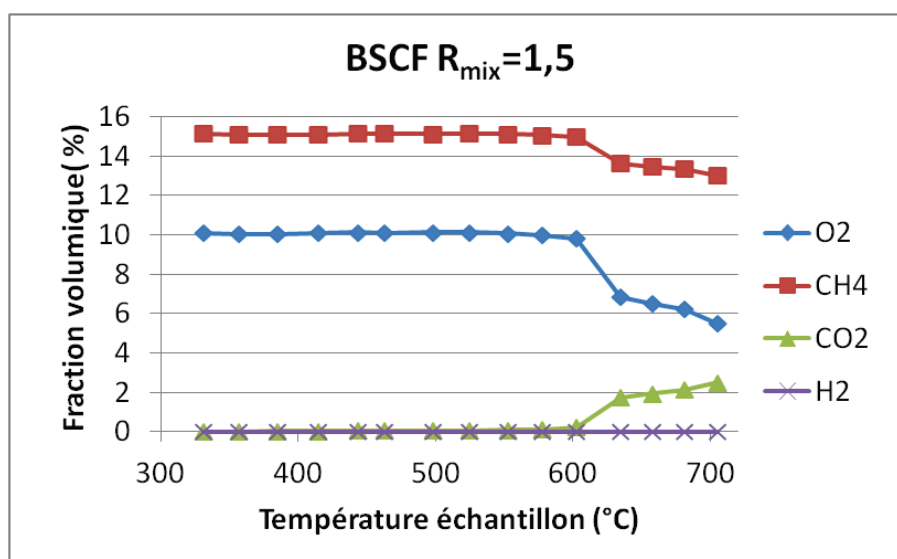
Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 14,9mg de poudre de LSM à $R_{\text{mix}} = 1,5$ en fonction de la température



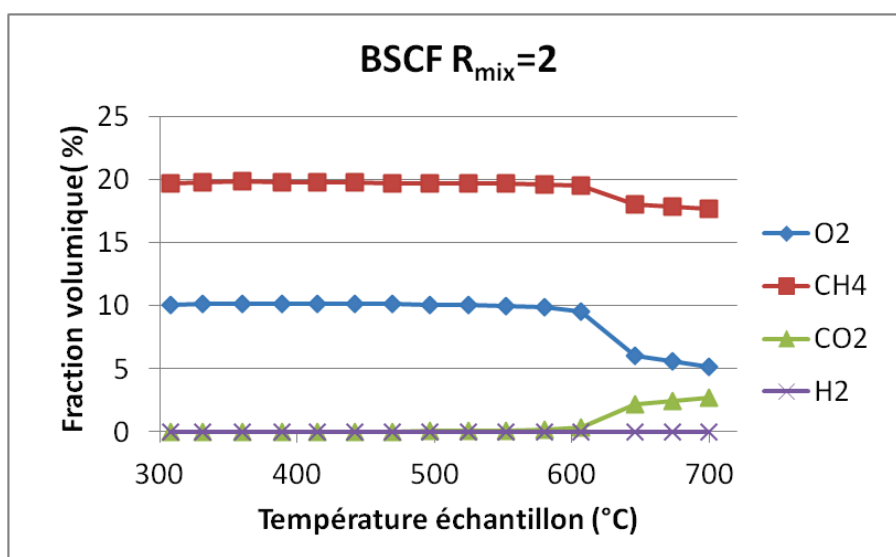
Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 9,8mg de poudre de LSM à $R_{\text{mix}} = 2$ en fonction de la température



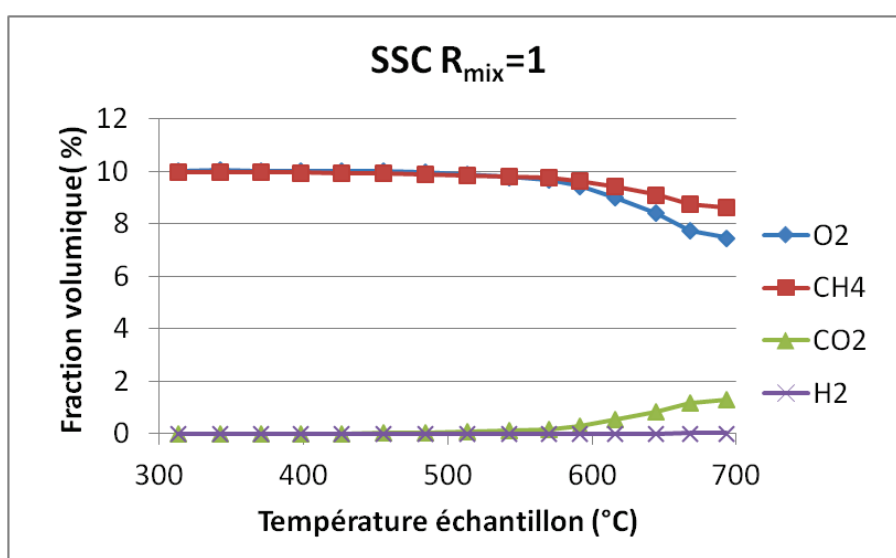
Fractions volumiques de CH_4 , O_2 , CO_2 et H_2 pour 154,0mg de poudre de BSCF à $R_{\text{mix}} = 1$ en fonction de la température



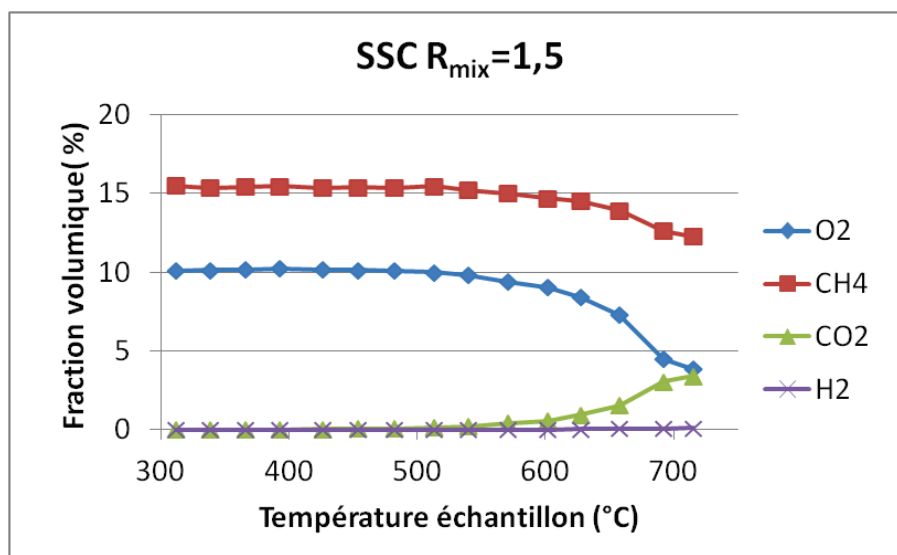
Fractions volumiques de CH_4 , O_2 , CO_2 et H_2 pour 117,6mg de poudre de BSCF à $R_{\text{mix}} = 1,5$ en fonction de la température



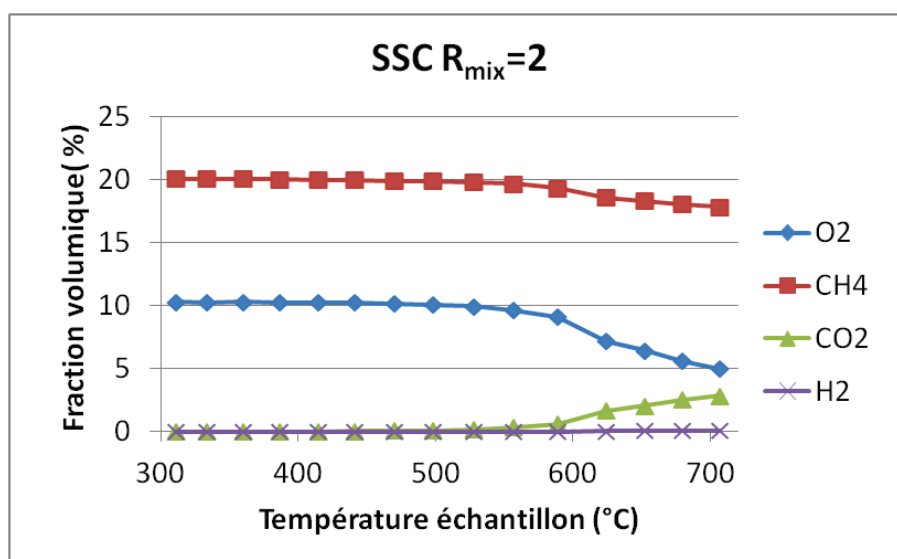
Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 150,3mg de poudre de BSCF à $R_{\text{mix}}=2$ en fonction de la température



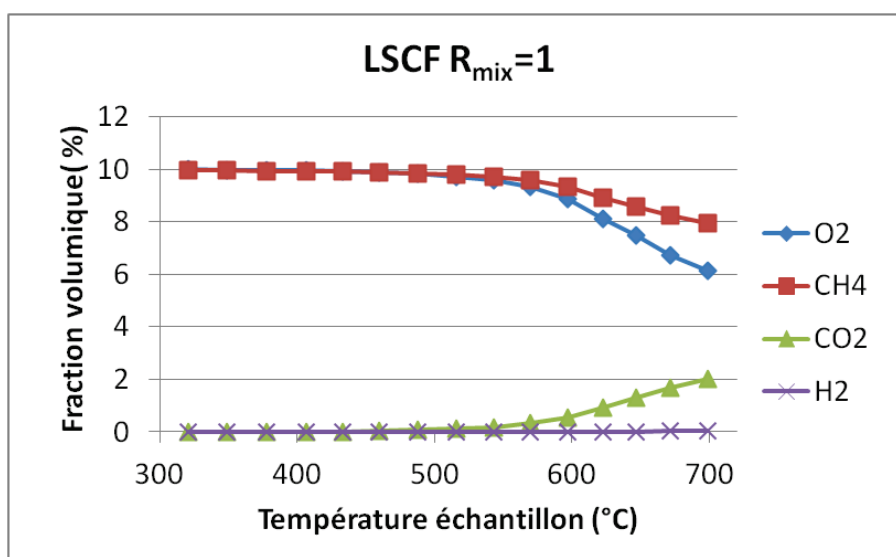
Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 10,4mg de poudre de SSC à $R_{\text{mix}}=1$ en fonction de la température



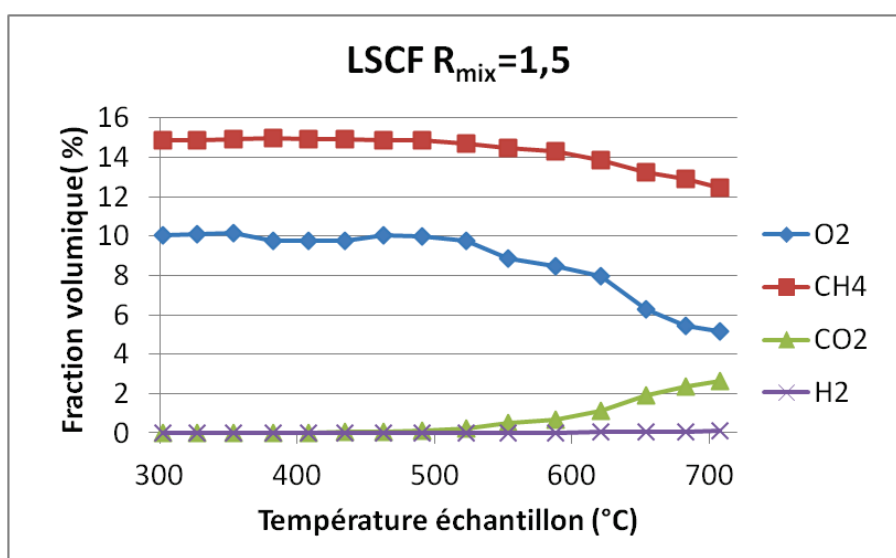
Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 11,6mg de poudre de SSC à $R_{\text{mix}} = 1,5$ en fonction de la température



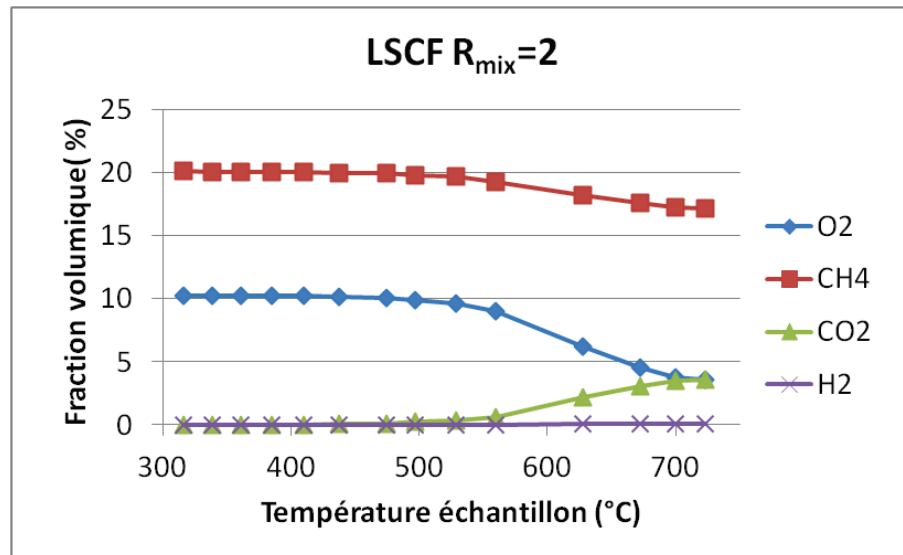
Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 10,7mg de poudre de SSC à $R_{\text{mix}} = 2$ en fonction de la température



Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 10,4mg de poudre de LSCF à $R_{\text{mix}} = 1$ en fonction de la température



Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 11,9mg de poudre de LSCF à $R_{\text{mix}} = 1,5$ en fonction de la température



Fractions volumiques de CH₄, O₂, CO₂ et H₂ pour 13,0mg de poudre de LSCF à $R_{\text{mix}} = 2$ en fonction de la température

Annexe 2 : Calcul du dépôt de carbone et des avancements réactionnels lors de la catalyse de la poudre d'anode pour $R_{\text{mix}}=1,5$

Les vitesses de dépôt de carbone ont été calculées pour des températures ambiantes de 30°C ($P_{\text{sat}} = 0,035$ bar), 27°C ($P_{\text{sat}} = 0,030$ bar) et 18°C ($P_{\text{sat}} = 0,021$ bar).

Température de la poudre	654°C	672°C	688°C	703°C	716°C	731°C
$n(C_s) P_{\text{sat}} = 0,035$ bar (mol.h ⁻¹)	0,0021	0,0019	0,0014	0,0016	0,0017	0,0015
$n(C_s) P_{\text{sat}} = 0,030$ bar (mol.h ⁻¹)	0,0025	0,0023	0,0019	0,0020	0,0022	0,0019
$n(C_s) P_{\text{sat}} = 0,021$ bar (mol.h ⁻¹)	0,0033	0,0031	0,0027	0,0028	0,0030	0,0027

Ces valeurs représentent environ 10% du gaz produit en plus faible quantité (CO), le dépôt de carbone a donc été négligé.

Le calcul des avancements de la combustion totale (a), de la combustion partielle (b) et du « steam reforming » (c) a été effectué pour les températures au-dessus du décrochement.

Température de la poudre	654°C	672°C	688°C	703°C	716°C	731°C
a (mol.h ⁻¹)	0,032	0,032	0,029	0,030	0,027	0,027
b (mol.h ⁻¹)	-0,001	-0,001	0,003	0,003	0,008	0,009
c (mol.h ⁻¹)	0,029	0,026	0,020	0,025	0,025	0,022

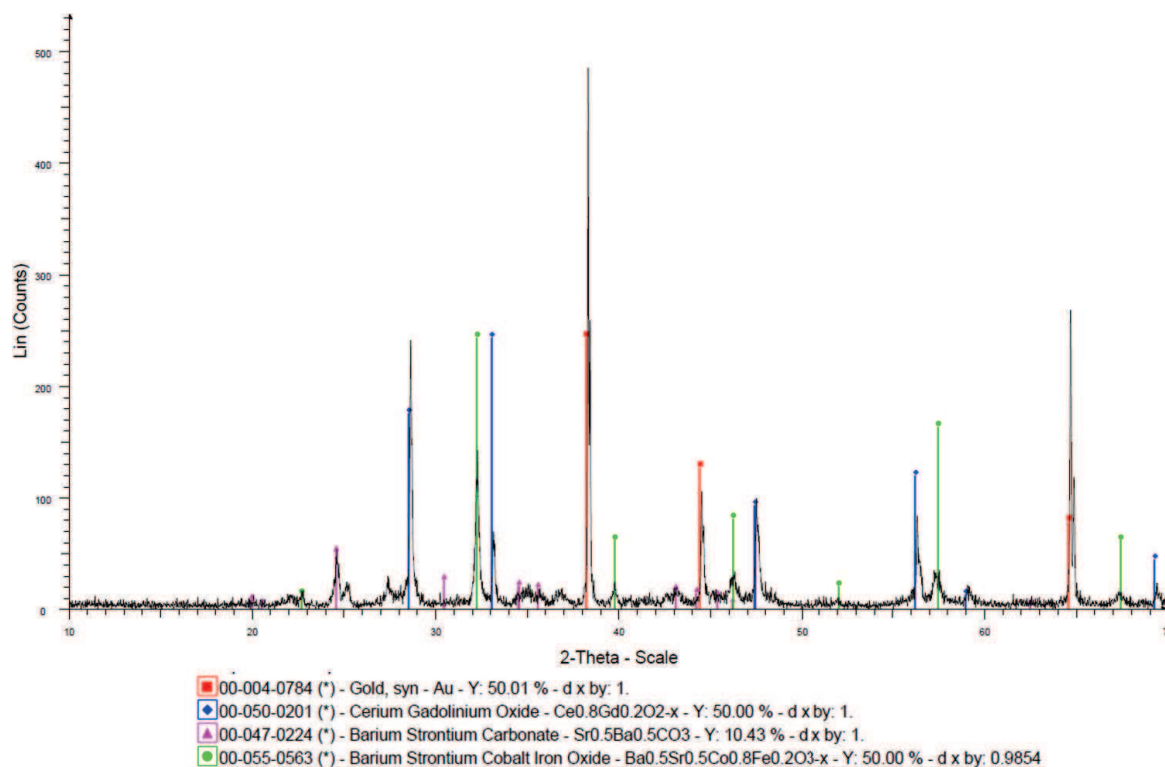
Les valeurs de b égales à -0,001 ont été remplacées par zéro pour la suite des calculs. Ces valeurs d'avancements ont été utilisées pour calculer les fractions volumiques des gaz n'ayant pas servi pour le calcul de a, b et c (H₂, CO et H₂O). Les débits molaires de

H₂, CO et H₂O, obtenus par le calcul avec a, b et c (n(X)calc), et obtenus par les fractions volumiques (n(X)exp) ont été comparés. L'hypothèse que seuls la combustion totale, la combustion partielle et le « steam reforming » ont lieu est correcte mais pas tout à fait exacte, au moins une autre réaction a lieu.

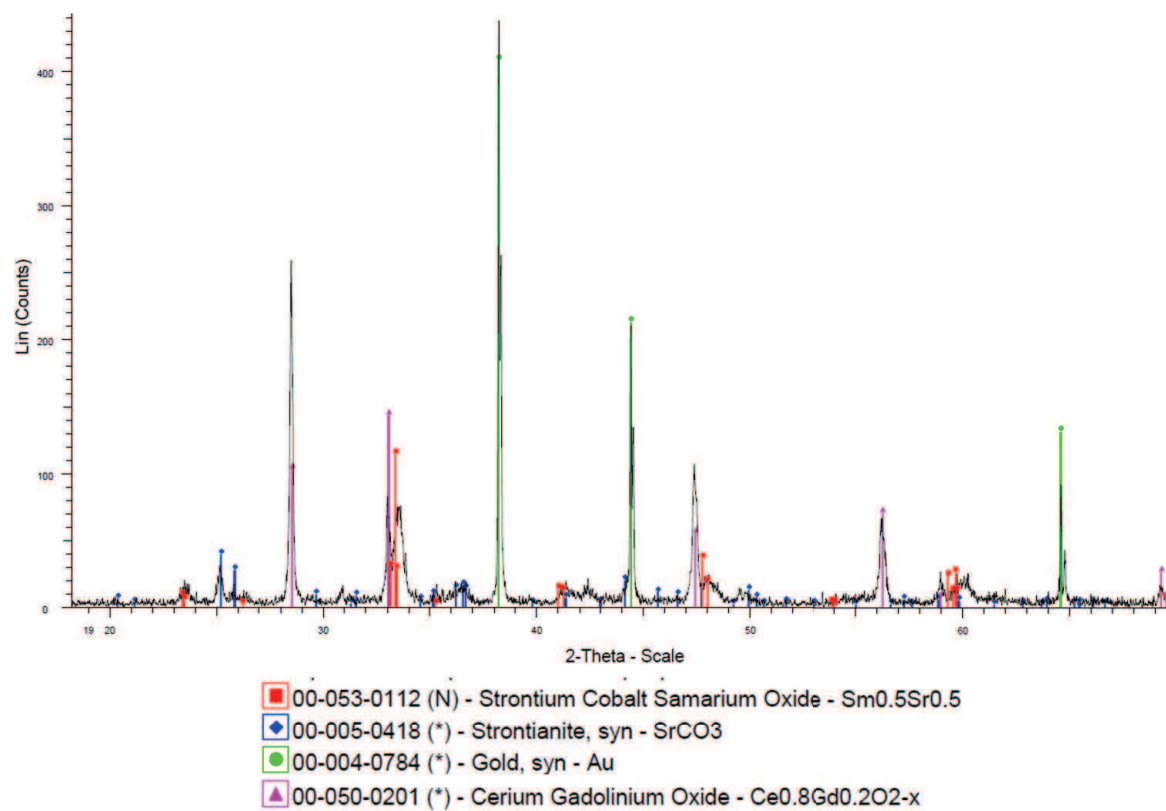
Température de la poudre	654°C	672°C	688°C	703°C	716°C	731°C
n(H ₂)calc (mol.h ⁻¹)	0,080	0,074	0,072	0,088	0,105	0,104
n(H ₂)exp (mol.h ⁻¹)	0,081	0,073	0,075	0,086	0,104	0,102
n(CO)calc (mol.h ⁻¹)	0,027	0,025	0,026	0,032	0,040	0,041
n(CO)exp (mol.h ⁻¹)	0,027	0,025	0,026	0,032	0,040	0,041
n(H ₂ O)calc (mol.h ⁻¹)	0,035	0,037	0,039	0,034	0,030	0,031
n(H ₂ O)exp (mol.h ⁻¹)	0,036	0,039	0,037	0,036	0,032	0,033

Annexe 3 : Diffractogrammes des cathodes de BSCF/CGO et de SSC/CGO après test de pile

Les diffractogrammes des cathodes BSCF/CGO et SSC/CGO après test de pile (Température entre 625°C et 725°C, R_{mix} entre 2 et 0,67) sont présentés ici afin de montrer une dégradation de ces cathodes.



Diffractogramme de la cathode BSCF/CGO après test de pile



Diffractogramme de la cathode SSC/ CGO après test de pile

NNT : 2012 EMSE 0679

Damien REMBELSKI

Development of a single-chamber solid oxide fuel cell working under methane/oxygen mixture

Speciality : Chemical Engineering

Keywords : Solid oxide fuel cell, SOFC, Single-chamber, CGO, NiO, LSM, BSCF, SSC, LSCF, Catalysis, Electrical characterization, Electrochemical characterization

Abstract :

This study is devoted to the development of a single-chamber solid oxide fuel cell. Contrary to a conventional solid oxide fuel cell, a single chamber fuel cell works under a hydrocarbon/air mixture with no more sealing needed. The working principle of this device is based on the difference of catalytic activity between the anode and the cathode: the anode must be selective to hydrocarbon oxidation and the cathode to oxygen reduction. With single-chamber geometry, chemical stability of materials has to be taken into account under hydrocarbon/air mixture at high temperature.

The goal of this work is to optimize the performances of a single-chamber cell working under methane/oxygen mixture and to improve this device comprehension.

Each part of the cell (electrolyte, anode, cathode) was characterized under methane/oxygen mixture. Four cathode materials (LSM, BSCF, SSC, LSCF) were compared regarding their catalytic activity, stability, electrical conductivity and polarization resistance. The catalytic activity of the anode was studied in order to identify the chemical reactions happening. A study of electrolyte supported cells showed that LSCF material is the most suitable cathode. Furthermore, this study showed that the electrolyte was too thick; the anode supported configuration was studied. The first anode supported cell showed an inhomogeneous anode and a porous electrolyte. From that, a study of the homogeneity of the anode and the densification of the electrolyte was performed. A maximum power density of $160\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ was obtained by optimizing the working conditions of the cells (temperature and CH_4/O_2 ratio).

NNT : 2012 EMSE 0679

Damien REMBELSKI

Développement d'une pile à combustible à oxyde solide de type monochambre fonctionnant sous mélange air/méthane

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Pile à combustible, SOFC, Monochambre, CGO, NiO, LSM, BSCF, SSC, LSCF, Catalyse, Caractérisation électrique, Caractérisation électrochimique

Résumé :

Cette étude est consacrée au développement d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) de type monochambre. Contrairement à une pile SOFC conventionnelle, le système monochambre fonctionne dans un mélange de gaz hydrocarbure/air ce qui permet de s'affranchir des contraintes d'étanchéités. Le principe de fonctionnement est basé sur la différence d'activité catalytique entre l'anode et la cathode : l'anode doit être sélective à l'oxydation des hydrocarbures et la cathode à la réduction de l'oxygène. La configuration monochambre implique cependant de nouvelles contraintes concernant notamment la stabilité des matériaux sous mélange hydrocarbure/air à haute température.

L'objectif de cette thèse est d'optimiser les performances d'une pile monochambre fonctionnant sous mélange méthane/oxygène et d'améliorer la compréhension de ce système. Les différents éléments d'une pile (électrolyte, cathode, anode) ont été caractérisés sous mélange méthane/oxygène. Quatre matériaux de cathodes (LSM, BSCF, SSC, LSCF) ont été comparés au niveau de leur activité catalytique, stabilité, conductivité électrique et résistance de polarisation. Une étude catalytique de l'anode a été réalisée afin d'identifier les réactions chimiques qui se produisent. Une étude de pile complète en géométrie électrolyte support a permis de sélectionner le matériau de cathode LSCF. Cette étude a également mis en évidence la nécessité de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, la géométrie anode support a donc été étudiée. La première pile anode support a présentée une anode inhomogène et un électrolyte poreux. Des travaux ont été menés afin d'homogénéiser l'anode et de diminuer la porosité de l'électrolyte. En optimisant les conditions de fonctionnement (température et rapport CH_4/O_2), une densité de puissance maximale de 160 mW.cm^{-2} a été obtenue.